

Tesis Doctoral

“Diseño y utilización de electrolitos gel para estudios electroquímicos de corrosión en superficies metálicas de geometría compleja.”

Gleidys Monrrabal Marquez

en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de Doctor en

Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Carlos III de Madrid



Directoras:

M^a Asunción Bautista Arijá
Susana Guzmán Fernández

Diciembre, 2018

Todos los derechos reservados, salvo indicación de lo contrario.

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Llegó el momento tan esperado durante estos años que, aunque largos, han pasado volando. Esta es la sección que siempre lees con curiosidad de las tesis de tus compañeros y amigos. Entonces, piensas en el momento que te toque escribir a ti estas líneas, pues entre muchas cosas, significa que has llegado al final de un aventurado y duro camino, el cual sin la presencia de algunas personas hubiese sido mucho más difícil.

Quiero agradecer primeramente a mis directoras de tesis, por haber confiado en mí y haberme dado esta oportunidad. Asun y Susana, muchas gracias por haberme guiado por este camino a pesar de mi dura cabezota, me habéis enseñado mucho. También quiero darle las gracias a Fran, que, aunque no es formalmente mi director, ha estado casi tan involucrado como ellas.

En segundo lugar, quiero agradecer a la Universidad Carlos III de Madrid, en especial al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales y a todos los que formáis parte de él, en especial a mis compañeros, con los cuales he compartido día a día durante estos años. Así como también, al Instituto Álvaro Alonso Barba por los medios ofrecidos.

A mi grupo de investigación “Comportamiento en Servicio de los Materiales” y a todos sus miembros, Belén, Sara, María, Pedro y en especial a Miguel Ángel y Juani por su disposición siempre a ayudarme.

Al despacho 1.1. A01Bis, por ser cómplice de tantos momentos de risas, alegrías, éxitos, enfados y tristezas. A la doctora Mariu por sus sabios consejos y su buen sentido del humor, a Carmen por ser compañera y amiga, a Belén, por estar y darme apoyo incondicional en los momentos más difíciles. A Morena y a Jorge por los buenos ratos compartidos. Al resto de amigas y compañeras de desayunos, cafés y comidas, a las cuales es difícil englobar en un grupo porque muchas veces se repiten, gracias por escucharme, aconsejarme y ayudarme, especialmente Susana, Mariola, Nieves, Tere y Vero. Susana, además de directora mil gracias por estar siempre pendiente y estimularme a seguir adelante. A mis queridos amigos Freddy y Carol, que ya no están, pero compartieron conmigo innumerables horas durante los primeros años. Incluso a mis nuevos compañeros del CENIM, Santi y Diana que me han aguantado y animado durante el último mes.

Quisiera agradecer también a Blanca y a Emilio del CENIM, por haber compartido conmigo los precedentes e inicios de esta investigación. A Ian Hamilton, responsable de mi primera estancia predoctoral y al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Birmingham (Reino Unido). Una mención especial por su paciencia y dedicación merece Francois Huet, responsable de mi segunda estancia predoctoral y del Laboratorio de Interfaces y Sistemas Electroquímicos de la Universidad Pierre et Marie Curie (Francia). Además, quiero darles las gracias a Alberto, Paco y César del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) por su colaboración y apoyo en uno de los temas abordados en la tesis.

A toda mi familia, a la de Cuba que sigue cada día con abínco mis victorias y tristezas, en particular a mi tío Arodis, que disfruta cada uno de mis éxitos académicos como si fueran suyos.

Así como también, a la familia que he creado aquí en España, mis compis de piso Nieves y Sara, que han sido durante estos últimos años mi familia más cercana.

A mis padres, a quienes les debo todo, gracias por vuestra educación, vuestro amor y comprensión. Gracias por darme todo lo que soy y he alcanzado en la vida y por haberme convertido sobre todo en una guerrera. Gracias por vuestro apoyo incondicional, incluso en esta aventura, que implicaba alejarme de vuestras vidas. Gracias mami por confiar siempre en mí, y gracias a ti papi, por creer que siempre puedo dar y esforzarme más.

Y, por último, te doy gracias a ti, que con granitos de arena has sembrado curiosidades y ambiciones en esta etapa de mi vida, enseñándome que el mundo es mucho más grande que lo que podemos ver delante de nuestros ojos y que todo lo que queremos lo podemos conquistar con nuestro esfuerzo.

¡A todos, gracias por estar!

CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

Los trabajos publicados como resultados de la presente Tesis Doctoral se resumen a continuación. Estos trabajos se han incluido en su totalidad en el manuscrito que se presenta y la contribución del doctorando en los mismos es absoluta.

Artículos publicados:

- G. Monrrabal, S. Guzmán, I.E. Hamilton, A. Bautista, F. Velasco, Design of gel electrolytes for electrochemical studies on metal surfaces with complex geometry, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 20-28. Doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.081>.

El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

- G. Monrrabal, B. Ramírez-Barat, A. Bautista, F. Velasco, E. Cano Non-destructive electrochemical testing for stainless-steel components with complex geometry using innovative gel electrolytes, *Metals* 8 (2018) 500.

Doi: <http://doi.org/10.3390/met8070500>.

El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

Artículos aceptados para publicación:

- G. Monrrabal, A. Bautista, S. Guzman, C. Gutierrez, F. Velasco Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces, *J. Mater. Res. Technol.* Doi:

El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

Artículos presentados para publicación:

- G. Monrrabal, F. Huet, A. Bautista, Electrochemical noise measurements on stainless steel using a gelled electrolyte, *Corros. Sci.* Doi:

El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

OTROS MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

Contribuciones a congresos:

- Presentación oral en el Congreso de Corrosión Anual de la Federación Europea de Corrosión (EUROCORR 2017). Título: Innovative agar-glycerol electrolytes for corrosion studies on irregular surfaces of stainless steels. Autores: G. Monrrabal, S. Guzmán, A. Bautista, F. Velasco.
- Congreso de Corrosión Anual de la Federación Europea de Corrosión (EUROCORR 2018) Título: Influence on pitting resistance of the cold-rolling process of austenitic stainless steel sheets. Autores: A. Bautista, F. Velasco, G. Monrrabal, C. Gutiérrez, S. Guzmán.

Proyectos de Investigación

- De convocatoria competitiva:

Título del proyecto: Diseño y optimización de carrocerías de autocares y autobuses empleando uniones adhesivas estructurales con materiales disimilares: tratamientos superficiales, adhesión y durabilidad en ambientes agresivos.

Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación.

Entidades participantes: Universidad Carlos III de Madrid e Instituto Tecnológico de Aragón (ITAINNOVA).

Duración: 01/01/2015 - 31/12/2017.

Investigador responsable en la UC3M: Miguel Ángel Martínez Casanova.

- De convocatoria no competitiva:

Título del contrato/proyecto: Nuevos materiales y procesos en electrodomésticos

Empresa/Administración financiadora: BSH.

Entidades participantes: Universidad Carlos III de Madrid y BSH.

Duración: 26/01/2013 - 26/01/2016.

Investigador responsable en la UC3M: Miguel Ángel Martínez Casanova.

RESUMEN

La corrosión es uno de los problemas que mayor interés suscita en ingeniería a nivel mundial, y el estudio del comportamiento a corrosión de los materiales durante su vida útil no siempre es una tarea fácil. Los dispositivos que existen comúnmente en el mercado, diseñados para evaluar el comportamiento a corrosión de los materiales emplean electrolitos líquidos, por lo que suelen generar dificultades durante el montaje experimental cuando se intenta delimitar la superficie de ensayo, ya que existe la probabilidad de crear resquicios. Estas zonas son más vulnerables a la aparición de la corrosión y pueden enmascarar los resultados del ensayo. Unido a esta posible interferencia, se encuentran algunas otras dificultades, como el estudio de superficies irregulares, uniones o ángulos poco accesibles, pues los dispositivos usados hasta el momento generalmente están diseñados para el estudio de muestras planas o mecanizables.

En la presente tesis doctoral, se ha desarrollado un electrolito gel a base de agar y glicerol, como alternativa a los electrolitos líquidos utilizados habitualmente en los ensayos electroquímicos, para evaluar el comportamiento a corrosión de los materiales y especialmente en superficies de geometría compleja. El precedente de esta investigación es una novedosa celda portátil con gel de agar como electrolito, diseñada para estudios del patrimonio cultural. A partir de esta propuesta, se decidió mejorar la adaptabilidad del electrolito mediante adiciones de plastificante.

Con el objetivo de determinar la composición óptima del electrolito gel se ha realizado una caracterización de las propiedades físicas variando las concentraciones de agar y glicerol (plastificante). Una vez determinados los porcentajes de estos reactivos que conferirían adaptabilidades óptimas al gel, se realizaron ensayos electroquímicos empleando diferentes técnicas y se compararon los resultados con los obtenidos para electrolitos líquidos con las mismas concentraciones de sal e iones

despasivantes (Cl^-). Para comprender cómo el empleo de electrolitos gel podía afectar a los mecanismos mediante los cuales transcurre la pasivación y la corrosión, se estudiaron materiales con diferente comportamiento a corrosión, tales como el acero inoxidable, acero al carbono y galvanizado. El uso del electrolito gel también se validó en piezas con geometrías complejas y en diferentes aplicaciones de interés industrial. Además, se profundizó en la influencia de ciertos factores que podían afectar la resistencia a la corrosión acuosa de los materiales tales como la laminación en frío, la formación previa de óxidos a alta temperatura y la radiación γ .

El resultado más relevante de la investigación realizada es la obtención de un electrolito gel con elevada capacidad de deformación sobre superficies metálicas de geometría compleja, con una conductividad similar a la que presentan los electrolitos líquidos tradicionales y que permite obtener resultados comparables y fiables sobre el comportamiento a corrosión de los materiales estudiados. El menor contenido de oxígeno disuelto y la menor difusividad de los cationes metálicos en el gel en comparación con el electrolito líquido parecen afectar moderadamente las reacciones catódica y anódica, disminuyendo la velocidad de corrosión, fundamentalmente en metales activos. Sin embargo, el gel permite obtener información relevante sobre el estado de actividad/pasividad de los metales. Además, el nuevo electrolito gel brinda la posibilidad de monitorizar in situ piezas y estructuras de componentes industriales en servicio.

ABSTRACT

Corrosion is one of the greatest interest problems in engineering worldwide and to study the corrosion behaviour of materials during their useful life is not an easy task. Commercial devices used to evaluate the corrosion resistance of materials employ liquid electrolytes. However, different difficulties are found during the experimental cell assembly where the surface of the working electrode is delimited, since crevice generation can occur. These areas are more vulnerable to the appearance of corrosion and can mask the results of the test. In addition, these devices only allow studying flat samples, so there are some limitations to study irregular surfaces, joints and not easy accessible angles.

In this doctoral thesis a gel electrolyte based on agar and glycerol was developed to evaluate the corrosion behaviour of several materials, especially on surfaces with complex geometry. The precedent of this research was a novel portable cell with agar gel, which was designed to study cultural heritage. Then, it was decided to improve the adaptability of this electrolyte through additions of plasticizer.

In order to determine the optimal composition of gel electrolyte, a characterization of physical properties was carried out varying the concentrations of agar and glycerol (plasticizer). Then, electrochemical tests were performed using different techniques and gel electrolytes with the optimal adaptability. The results were compared with those obtained for liquid electrolytes with the same salt concentrations and aggressive ions (Cl^-). Moreover, materials with different corrosion behaviour such as stainless steel, carbon steel and galvanized steel were tested with the aim to understand the corrosion mechanisms in different systems. The use of gel electrolyte was also validated in pieces with complex geometries and in different applications of industrial interest. In addition, the influence of certain factors that can

affect the resistance of materials such as cold rolling and oxidation at high temperature and γ radiation were investigated.

The most relevant result of this research was to obtain a gel electrolyte with high deformation capacity on metal surfaces with complex geometry. The ionic conductivity of the gel electrolyte is similar to the ionic conductivity of traditional liquid electrolytes. Moreover, comparable and reliable results in terms of corrosion behaviour of the studied materials were reached. The lower content of dissolved oxygen and the lower diffusivity of the metal cations in the gel compared to liquid electrolyte seem to affect moderately the cathodic and anodic reactions mainly in active metals, which also decrease the corrosion rate. However, the gel electrolyte allows obtaining relevant information about the activity/passivity state of metals. In addition, the new gel electrolyte offers the possibility of monitoring in situ parts and structures of industrial components in service.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1	1
1. Introducción	1
1.1. Dispositivos para evaluar la corrosión. Celdas electroquímicas. Ventajas y limitaciones	2
1.2. Electrolito poliméricos	9
1.3. Tipos de aceros. Clasificación y aplicaciones	15
1.4. Comportamiento a corrosión de los aceros	18
1.4.1. Corrosión en cloruros.....	21
1.4.2. Influencia de la soldadura en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables	24
1.4.2. Influencia de la deformación en frío en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables.....	25
1.4.2. Influencia de la radiación gamma (γ) sobre la resistencia a corrosión de los aceros	28
1.5. Bibliografía	34
CAPÍTULO 2	51
2. Objetivos	51
CAPÍTULO 3	55
3. Materiales y procedimiento experimental	55
3.1. Materiales y reactivos empleados en la fabricación de los electrolitos gel	55
3.2. Materiales metálicos	56
3.3. Preparación de los materiales estudiados para la caracterización metal-electrolito y para las aplicaciones	58
3.3.1. Piezas de superficie plana	58
3.3.2. Piezas de acero inoxidable AISI 304 con superficies complejas o irregulares	59
3.3.3. Muestras de acero inoxidable AISI 304 oxidadas e irradiadas	62
3.3.4. Piezas de acero inoxidable AISI 304 altamente deformadas en frío	65

3.4. Procedimiento experimental	66
3.5. Preparación de los electrolitos gel	68
3.5. Técnicas de caracterización aplicadas al electrolito gel	69
3.6. Técnicas de caracterización aplicadas a los sustratos metálicos	74
3.7. Ensayos electroquímicos de los sistemas metal-electrolito	78
3.8. Bibliografía	85
CAPÍTULO 4	89
4. Diseño y caracterización de electrolitos gel de elevada adaptabilidad	89
4.1. Influencia de la composición en las propiedades mecánicas de los electrolitos gel	89
4.1.1. Análisis de textura	89
4.1.2. Mojabilidad y adaptabilidad sobre la superficie metálica	96
4.1.3. Influencia de la velocidad de enfriamiento durante la fabricación de los electrolitos gel.....	98
4.2. Análisis termogravimétrico	101
4.3. Conductividad iónica de los electrolitos gel	104
4.3. Oxígeno disuelto y pH de los electrolitos gel	108
4.3. Conservación de los electrolitos gel	110
4.3. Conclusiones parciales	113
4.3. Bibliografía	116
CAPÍTULO 5	119
5. Caracterización de sistemas metal-electrolito gel sobre acero inoxidable con superficie plana	119
5.1. Acero inoxidable en estado pasivo	119
5.1.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de la capa pasiva	119
5.1.2. Medidas electroquímicas	125
5.1.2.1. Efecto del electrolito sobre las propiedades electrónicas de la película pasiva	126
5.1.2.2. Monitorización del <i>OCP</i>	129
5.1.2.3. Curvas de polarización anódica cíclicas en electrolitos gel con diferentes composiciones	131

5.1.2.4. Ensayos electroquímicos no destructivos en electrolitos gel con diferentes composiciones	138
5.1.3. Posibilidad de realización de medidas de EN	143
5.1.3.1 Medidas de EN empleando el modo ZRA	143
5.1.3.2 Medidas de EN empleando el modo potencioestático	148
5.1.3.3 Medidas de EN empleando el modo galvanostático	156
5.2. Acero inoxidable con picaduras inducidas y oxidado a alta temperatura.....	161
5.2.1. Estudio microscópico de las probetas	161
5.2.2. Ensayos electroquímicos no destructivos	163
5.3. Conclusiones parciales	170
5.4. Bibliografía	173
CAPÍTULO 6	179
6. Caracterización metal-electrolito gel en metales activos	179
6.1. Acero al carbono	180
6.1.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de los compuestos superficiales	180
6.1.2. Evaluación del comportamiento a corrosión del acero al carbono empleando el electrolito gel	184
6.2. Acero galvanizado	192
6.2.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de los compuestos superficiales	192
6.2.2. Evaluación del comportamiento a corrosión del acero galvanizado empleando el electrolito gel	194
6.3. Conclusiones parciales	202
6.4. Bibliografía.....	204
CAPÍTULO 7	209
7. Aplicaciones. Piezas con geometrías complejas y/u oxidadas	209
7.1. Pieza de acero inoxidable soldada en el laboratorio	209
7.2. Pieza compleja procedente de un tanque cisterna de acero inoxidable	215
7.3. Muestras irradiadas y oxidadas a alta temperatura.....	221
7.3.1. Caracterización metalográfica del acero inoxidable	222

7.3.2. Caracterización química de las capas de óxidos formadas bajo la influencia de la radiación γ y la oxidación a alta temperatura	223
7.3.3. Comportamiento electroquímico de las probetas irradiadas y oxidadas ...	228
7.4. Conclusiones parciales	237
7.5. Bibliografía.....	239
CAPÍTULO 8	243
8. Piezas de acero inoxidable AISI 304 altamente deformadas en frío	243
8.1. Influencia del grado de deformación en las tensiones generadas y la dureza del material	243
8.2. Influencia del grado de deformación en las propiedades semiconductoras de la capa pasiva	248
8.3. Influencia del grado de deformación en el comportamiento a corrosión del acero inoxidable	250
8.4. Conclusiones parciales	260
6.3. Bibliografía.....	261
CAPÍTULO 9	265
9. Conclusiones generales.....	265
CAPÍTULO 10	269
10. Líneas de trabajo futuras	269
CAPÍTULO 11	271
11. Anexos	271
11.1. Glosario de términos	271
11.1.1. Abreviaturas	271
11.1.2. Parámetros	271
11.2. Trabajos pendientes a enviar	273

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1. Introducción.....	1
1.1. Dispositivos para evaluar la corrosión. Celdas electroquímicas. Ventajas y limitaciones	2
1.2. Electrolitos poliméricos.	9
1.3. Tipos de aceros. Clasificación y aplicaciones.	15
1.4. Comportamiento a corrosión de los aceros.....	18
1.4.1. Corrosión en cloruros.	21
1.4.2. Influencia de la soldadura en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables.	24
1.4.3. Influencia de la deformación en frío en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables.	25
1.4.4. Influencia de la radiación gamma (γ) sobre la resistencia a corrosión de los aceros. .	28
1.5. Bibliografía	34

CAPÍTULO 1

1. Introducción.

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro del material y/o sus propiedades ^[1], convirtiéndose en uno de los problemas que mayor interés tiene en ingeniería a nivel mundial. Los fallos estructurales en servicios públicos, transporte y reparaciones suponen un desembolso económico importante, e incluso la pérdida de vidas. En la **Figura 1.1** se muestran imágenes de algunos ejemplos de fallos catastróficos debido a la corrosión. La NACE International publicó un estudio en 2016 en el que se estimó que el coste global de la corrosión sería de 2,5 billones de dólares, equivalente a aproximadamente el 3,4% del producto interno bruto mundial (PIB). El estudio, además, reveló que la implementación de mejores prácticas de prevención de la corrosión podría generar ahorros globales de entre el 15 y el 35% del coste del daño, o entre \$ 375 y 875 mil millones (USD) ^[2].

La corrosión se puede clasificar en diferentes tipos: corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial, corrosión por picaduras, corrosión intergranular, corrosión por eliminación selectiva, corrosión por erosión, corrosión microbiológica y corrosión bajo tensión ^[1]. Los materiales más susceptibles a sufrir los efectos de la corrosión son los metales y en dependencia de la elección de uno u otro, existirá más o menos riesgo de sufrir un tipo de corrosión u otro.

Las técnicas electroquímicas permiten la evaluación rápida del comportamiento a corrosión de los materiales en un medio de ensayo determinado, permitiendo reproducir ambientes corrosivos de todo tipo, así como determinar ciertos parámetros de gran interés industrial como la velocidad de corrosión, que a su vez permite estimar la vida útil de las piezas y componentes industriales en servicio. Además, las técnicas utilizadas en la actualidad ofrecen, diversa información de los procesos y mecanismos que ocurren en la superficie metálica, pudiendo ser seleccionadas en dependencia del tipo de corrosión que se pretende estudiar. La

desventaja que presentan estos métodos es que muchas veces resulta complicado reproducir exactamente en el laboratorio el ambiente al cuál se encuentra o se encontrará expuesto el material a estudiar. Asimismo, algunos factores que se explicarán más adelante pueden intervenir y dificultar la obtención de resultados reproducibles.



Figura 1.1. Fallos debidos a la corrosión: (a) Puente del rio Minaus, Connecticut, Estados Unidos (1983); (b) Puente Kinzua, Pensilvania, Estados Unidos (2003) ^[3] y (c) Muelle de Vigo, España (2018) ^[4].

1.1. Dispositivos para evaluar la corrosión. Celdas electroquímicas. Ventajas y limitaciones.

Una celda electroquímica para estudios de corrosión implica un electrolito a través del cual se produce el flujo de iones y en el cual se encuentran inmersos el electrodo de trabajo (material de interés), el electrodo de referencia y un contraelectrodo (CE) cuya función es cerrar el circuito.

Los dispositivos existentes en el mercado, diseñados para evaluar el comportamiento a corrosión de los materiales comprenden la utilización de electrolitos líquidos, entre ellos se encuentran la denominada celda plana y la celda Avesta, mostradas en la **Figura 1.2-a y b**. Estas celdas son dispositivos comerciales cuyo diseño consiste en un cilindro de vidrio, en el cual se introduce el electrolito y se acoplan los electrodos correspondientes. Además, presentan una junta de teflón y un tornillo regulador que permiten fijar el electrodo de trabajo evitando la salida del electrolito líquido, aunque también es frecuente emplear una cinta adhesiva para delimitar el área de estudio. Por otro lado, se encuentra la celda por inmersión (**Figura 1.2-c**), la cual consiste en un vaso de precipitados donde se sumerge la muestra a estudiar. Esta probeta debe estar embutida lo cual limita el estudio de recubrimientos, o debe estar con los bordes recubiertos por una capa de pintura o resina aislante que los protege y delimita la superficie a ensayar.

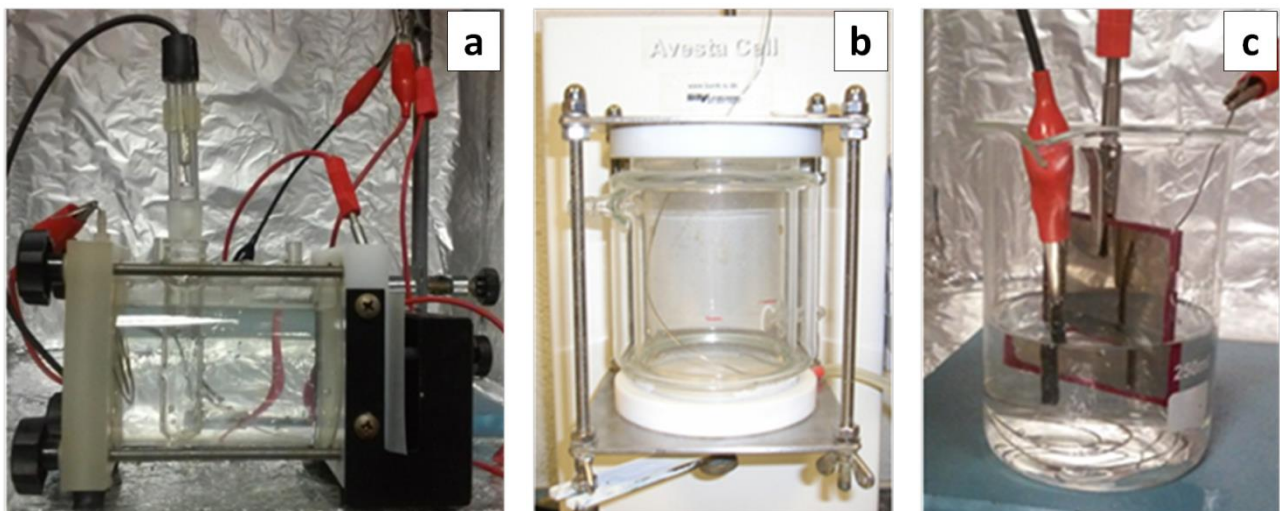


Figura 1.2. Celdas electroquímicas: (a) Celda plana; (b) Celda Avesta; (c) Celda inmersión parcial.

Estos dispositivos son fáciles de utilizar, pero el problema suele aparecer durante el montaje experimental cuando se intenta fijar la superficie de ensayo, ya que existe la probabilidad de formación de resquicios cuando se intenta delimitar el área, evitando a su vez la fuga del electrolito líquido, sobre todo en el caso de la celda plana. La creación de estas zonas más vulnerables durante el montaje experimental, pueden enmascarar los resultados del ensayo al aparecer fenómenos simultáneos de corrosión en resquicios ^[5,6]. Unido a esta dificultad, se

encuentran algunas limitaciones como el estudio de superficies irregulares, uniones y ángulos inaccesibles, pues estos diseños solo permiten el estudio de muestras planas.

La corrosión en resquicios observada habitualmente en los aceros inoxidable, aunque también es frecuente encontrarla en el resto de los aceros y aleaciones, es un fenómeno no deseado que se produce en regiones del material con acceso restringido de oxígeno, creando una macropila de aeración diferencial ^[7], como se observa en la **Figura 1.3**. En estas condiciones, la composición de la disolución dentro del resquicio va cambiando gradualmente en relación con la solución de la superficie libre del material, favoreciendo la localización de un ánodo preferencial en esa zona ^[8] y la ruptura irreversible de la capa pasiva protectora, dando inicio a la propagación de la corrosión localizada.

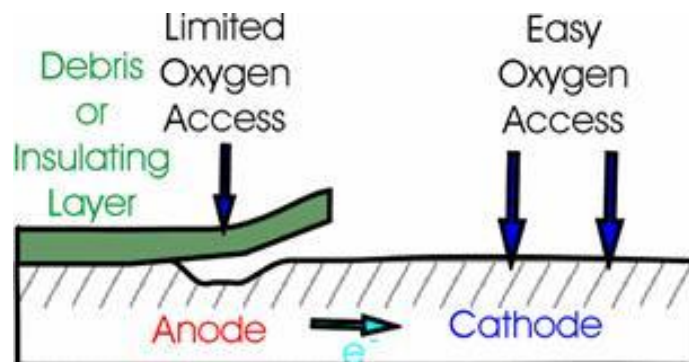


Figura 1.3. Aireación diferencial de oxígeno producto del recubrimiento empleado para delimitar la superficie de ensayo durante el montaje experimental ^[9].

Algunos tipos de montajes usados con frecuencia consisten en recubrir parcialmente con una laca, resina o cinta adhesiva la superficie de la muestra ^[10,11], tal y como se muestra en las **Figuras 1.2-c** y **1.4**, pero estos métodos para delimitar el área de ensayo son precisamente los causantes de este fenómeno. En la **Figura 1.4** aparece un esquema de la vista frontal de una probeta en la cual el área de ensayo se encuentra delimitada por una resina. En la misma se pueden apreciar las zonas con mayor tendencia a sufrir corrosión en resquicios. Estos problemas pueden volverse más críticos en dependencia del tipo de ensayo electroquímico que se realice. En los ensayos empleados para estudiar la resistencia a corrosión localizada del material, como las curvas de polarización es más probable la aparición de estos fenómenos indeseados, así como en ensayos que requieran una larga duración en el tiempo.

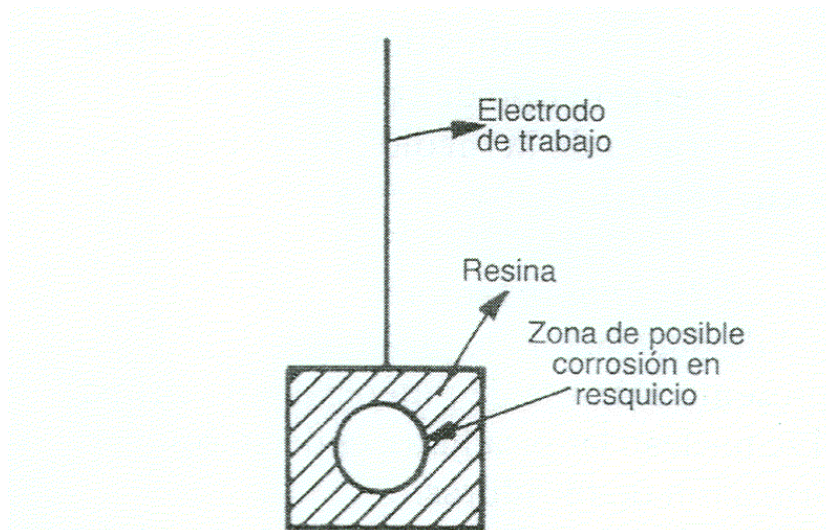


Figura 1.4. Vista frontal del montaje experimental habitual empleando una resina para delimitar la superficie de ensayo.

En la **Figura 1.5** se representan las curvas de polarización obtenidas sobre una aleación de Fe. En la forma de las curvas y en el valor del potencial de picaduras (E_{pic}), potencial al cual comienza la nucleación de picaduras, se pueden identificar las interferencias ocasionadas por un resquicio intencional. En la misma se aprecia que se obtiene un comportamiento a corrosión del material mucho peor cuando aparecen los fenómenos de corrosión en resquicios. Como resultado, si se observa posteriormente la probeta ensayada, se obtendrá una morfología de picaduras similar a la mostrada en la **Figura 1.6**, donde se puede apreciar la formación de gran número de ellas en la zona del borde que delimitaba el área de ensayo, en lugar de aparecer en la superficie interior, como se desea. Incluso se ha encontrado en la bibliografía consultada algún trabajo publicado con estos problemas^[12], lo cual confirma la posibilidad de llegar a conclusiones erróneas al estudiar el comportamiento a corrosión de los materiales, si la aparición de estos fenómenos indeseables no es detectada.

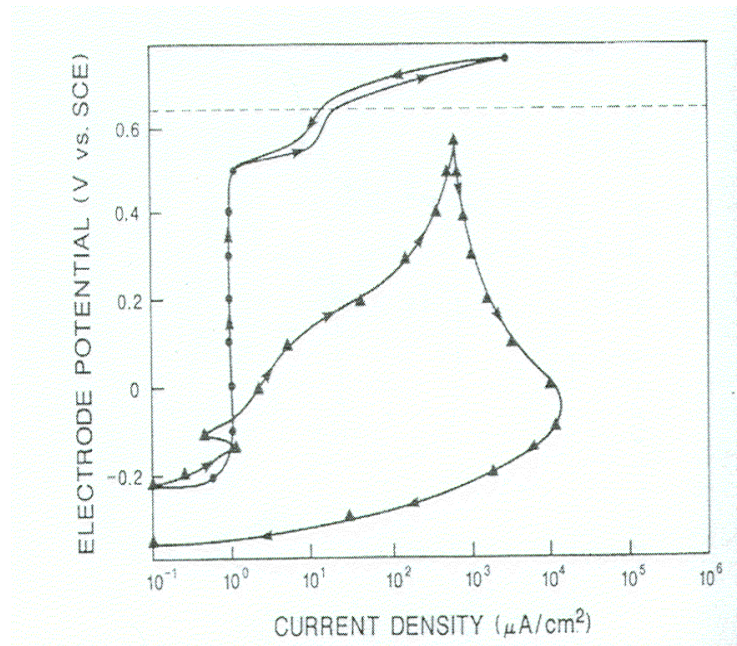


Figura 1.5. Curva de polarización para la aleación Fe-30Cr-3Mo en disolución des-aireada de NaCl 1M: (a) sin resquicio (●); (b) con resquicio (▲) ^[13].



Figura 1.6. Imagen de una probeta donde se aprecia corrosión en resquicios después del ensayo por curvas de polarización.

Entre las diversas soluciones diseñadas que permitan al menos reducir la incidencia de la corrosión en resquicios durante los ensayos electroquímicos de corrosión, quizás la más aceptada ha sido la celda Avesta ^[14]. Esta celda electroquímica incluye un dispositivo que permite la dilución de la solución agresiva confinada en el resquicio durante todo el tiempo que se desarrolla el ensayo como se muestra en la **Figura 1.7**. El problema que presenta esta configuración es que

el flujo de agua incorporado va diluyendo también el medio de ensayo, no obteniendo la misma concentración de iones al inicio y al final del mismo.

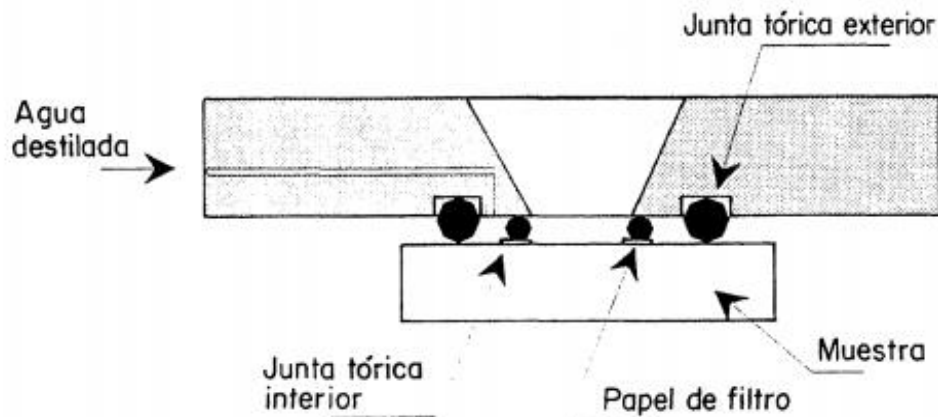


Figura 1.7. Esquema del dispositivo empleado en la celda Avesta para eliminar la solución agresiva del interior del resquicio ^[14].

Por otro lado, se encuentra la celda por inmersión, donde aparecen 2 variaciones en el diseño, inmersión total e inmersión parcial. En la inmersión total, además de ser frecuentes las interferencias por la formación de resquicios, obtener un buen contacto entre el electrodo de trabajo y el potenciostato puede ser una tarea difícil. Sin embargo, en la celda por inmersión parcial, además del riesgo de la aparición de la corrosión en resquicios, existe también la posibilidad de que ocurra corrosión por aireación diferencial de oxígeno (**Figura 1.8**). Cuando una pieza de metal se sumerge parcialmente en una solución o agua, la parte de la pieza de metal sobre la superficie de la solución se airea más y se comporta de forma catódica mientras que la parte más sumergida en el interior tiene menos acceso al oxígeno y se comporta de forma anódica. La diferencia de potencial creada provoca el flujo de corriente entre las dos regiones que da como resultado la corrosión. La aparición de este fenómeno durante el ensayo puede también provocar errores y falsear los resultados obtenidos durante la medida.

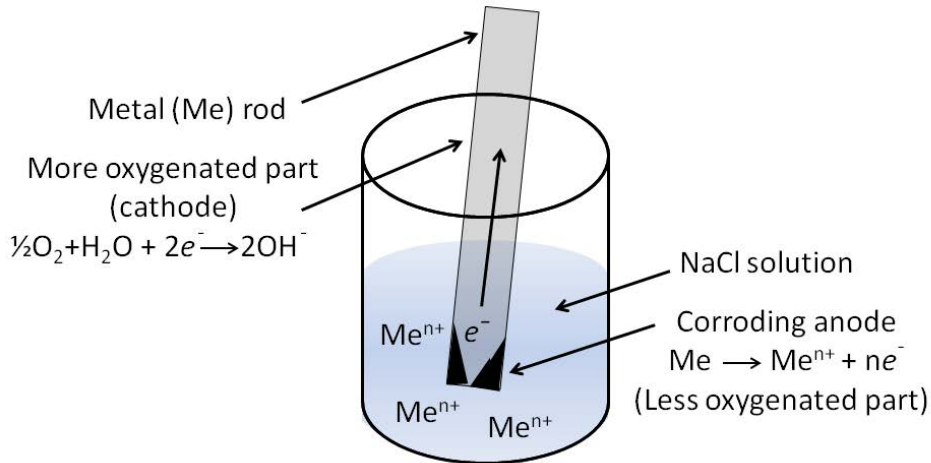


Figura 1.8. Corrosión por aeración diferencial en una celda con vaso de precipitado.

Además de todas las limitaciones planteadas, el estudio de superficies irregulares con ángulos y geometrías complejas en condiciones lo más realistas posible, resulta una labor interesante que los electrolitos líquidos no permiten llevar a cabo fácilmente. Así como la necesidad de estudiar fenómenos originados durante el ensamblaje de componentes metálicos, tensiones y soldaduras ^[15], como se muestra en los ejemplos de la **Figura 1.9**. Partiendo de estas limitaciones, surge el interés novedoso desde el punto de vista de corrosión, aunque muy consolidado en otras áreas, incluso en electroquímica, por el empleo de electrolitos poliméricos.



Figura 1.9. Ejemplos de probetas con superficies irregulares.
Figure 1.1. Examples of samples with irregular surfaces.

1.2. Electrolitos poliméricos.

Un electrolito polimérico generalmente se puede definir como una membrana que posee propiedades de transporte comparables con las soluciones iónicas líquidas comunes ^[16]. Aunque el electrolito polimérico fue lanzado en 1973 por Fenton y col. ^[17], su importancia tecnológica fue considerada a principios de 1980 ^[18]. El desarrollo de electrolitos poliméricos ha pasado por tres etapas: (i) polímero en estado sólido seco, (ii) sistemas electrolíticos de gel/polímero plastificado y (iii) compuestos poliméricos.

En los últimos años, el diseño de electrolitos poliméricos con características electroquímicas comparables a las de los electrolitos líquidos se ha convertido en un reto para los investigadores ^[19], debido a sus interesantes propiedades como son: una conductividad aceptable, buen contacto electrodo-electrolito, facilidad de preparación y buenas propiedades mecánicas. Estos electrolitos permiten además eliminar inconvenientes que presentan los electrolitos líquidos tales como son: fugas no deseadas, producción de gases, y a su vez incluso peligro de explosión, fundamentalmente en baterías de litio ^[20].

El uso de electrolitos poliméricos resulta de gran interés en dispositivos electroquímicos en campos como el almacenamiento de energía, en supercondensadores ^[21,22], baterías recargables de iones de litio ^[23], celdas solares ^[24,25], pilas de combustible ^[26,27], sensores y dispositivos electrocrómicos ^[28].

Dentro de los electrolitos poliméricos, se encuentran los electrolitos poliméricos en fase gel que no son ni líquidos, ni sólidos. Los electrolitos geles, comparados con los electrolitos sólidos y electrolitos líquidos, brindan varias ventajas, que incluyen restricciones de forma, aportando una geometría flexible, mayor rapidez en la carga/descarga y una mayor densidad de potencia, lo cual les aporta un valor añadido en el campo de las baterías ^[16,29]. Los geles poseen propiedades cohesivas típicas de los sólidos y propiedades difusivas típicas de los líquidos y son capaces de retener la fase líquida en numerosos de sus poros ^[30]. Esta característica única hace que el gel encuentre varias aplicaciones importantes.

Actualmente, existen numerosos materiales poliméricos que se emplean para fabricar electrolitos en fase gel, como son: óxido de polietileno (PEO), poliacrilonitrilo (PAN), polimetil metacrilato (PMMA) y poli (fluoruro de vinilideno) (PVdF) [31,32]. Sin embargo, el uso de biopolímeros tales como celulosa [33], lignina [34], quitosano o chitosan [35] y agarosa [36,37] está muy extendido. Estos últimos materiales indicados, además de poseer las ventajas ya mencionadas frente a los electrolitos líquidos y proporcionar un método fácil de preparación, son una alternativa más ecológica que los materiales actualmente utilizados (PMMA, PEO, PAN y PVdF), que en cambio tienen problemas de coste y son peligrosos para el medioambiente, debido al uso de disolventes tóxicos y a la deficiente biodegradabilidad de la matriz [38].

En el campo del estudio y conservación del patrimonio cultural, otros autores han propuesto un electrolito en fase gel para realizar estudios de corrosión sobre piezas metálicas de interés arqueológico e histórico [39,40]. Los autores diseñaron una celda portátil ante la necesidad de realizar medidas *in situ* en esculturas y monumentos. El electrolito propuesto en el estudio está basado en el uso de agar como agente gelificante y agua ligeramente desmineralizada para evitar la introducción de iones agresivos que podrían dañar la superficie original. Anteriormente, algunos autores habían propuesto también un dispositivo portátil con un electrodo de gel para realizar medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) sobre esculturas y monumentos [41,42], pero, aunque este dispositivo constituye un avance y elimina los inconvenientes que presenta el convencional electrolito líquido, presenta algunas limitaciones, principalmente por su baja conductividad.

Las publicaciones encontradas en la literatura arrojan buenos resultados y reproducibilidad en los ensayos electroquímicos en ensayos no destructivos de EIS sobre esculturas de bronce [39,40]. Incluso otro trabajo de los mismos autores [43], lleva a cabo un estudio más minucioso sobre la configuración de una celda portátil con electrolito gel para mejorar y optimizar la configuración de la misma y evitar medidas parasitarias, lo cual puede acarrear a una inadecuada interpretación de los resultados. Un esquema y foto de la celda desarrollada por los investigadores se muestra en la **Figura 1.10**. La celda propuesta por los autores, consiste en un molde fabricado principalmente de metacrilato, en el cual se vierte el electrolito gel en estado líquido y se deja curar hasta que se forma el gel. Los tornillos observados en la **Figura 1.10-a**

permiten la fijación de los electrodos que se encuentran acoplados dentro de la celda, el CE es una rejilla de acero inoxidable y el electrodo de referencia es un alambre de platino recubierto de AgCl a través del procedimiento descrito en la literatura ^[44]. Una vez que el electrolito ha solidificado, se retira la tapa del molde de la celda y se coloca la misma sobre la superficie metálica de interés para realizar la medida como se muestra en la **Figura 1.10-d**.

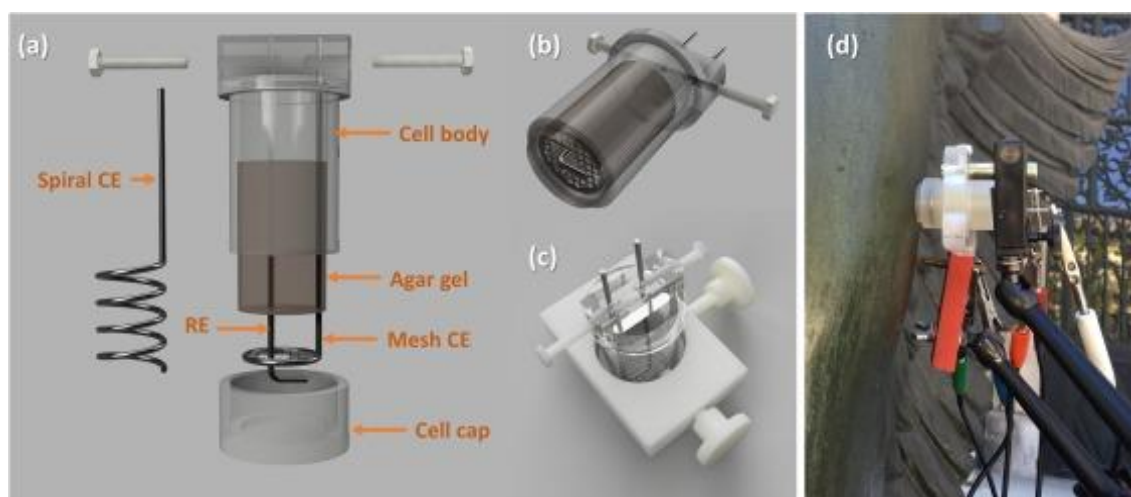


Figura 1.10. Diseño de celda electroquímica: (a) Montaje; (b) Soporte; (c) Foto tomada desde abajo; (d) Dispositivo midiendo sobre una escultura en el exterior ^[43].

El agar es ampliamente utilizado como agente gelificante, espesante y estabilizante debido a su capacidad para formar geles duros a concentraciones muy bajas (0,04%) ^[45]. Además, posee un bajo coste, biodegradabilidad, alto grado de biocompatibilidad, es no tóxico y presenta también útiles propiedades reológicas ^[46]. Los geles biodegradables de agar tienen importantes aplicaciones en bioquímica, biotecnología y medicina ^[47,48], como por ejemplo, en la fabricación de biosensores electroquímicos que analizan las interacciones biomoleculares ^[49] y en la encapsulación de células, ya que puede proporcionar un entorno fisiológico que promueve la supervivencia celular y previene la respuesta inmune, mientras que permite un fácil trasplante de los microorganismos vivos y la retención celular ^[50]. Igualmente, es empleado con frecuencia en la industria farmacéutica y cosmética, en gastronomía y en la fabricación de films para el embalaje en el procesamiento de alimentos ^[51,52].

El agar es una mezcla compleja de polisacáridos que se encuentra en la matriz celular de algas rojas como Rhodophyta (Gracilaria, Gelidium y Pterocladia) ^[53,54], que comprende dos componentes principales, conocidos comúnmente como agarosa y agarpectina. La agarosa es

un polisacárido neutro con una estructura lineal de unidades repetitivas de agarobiosa formadas por 1,3-ligada-D-galactosa y unidades 1,4-ligadas 3,6-anhidro-L-galactosa [48,55], representado en la **Figura 1.11**. El tipo, patrón y grado de sustitución, así como el peso molecular determinan las propiedades gelificantes del agar [56].

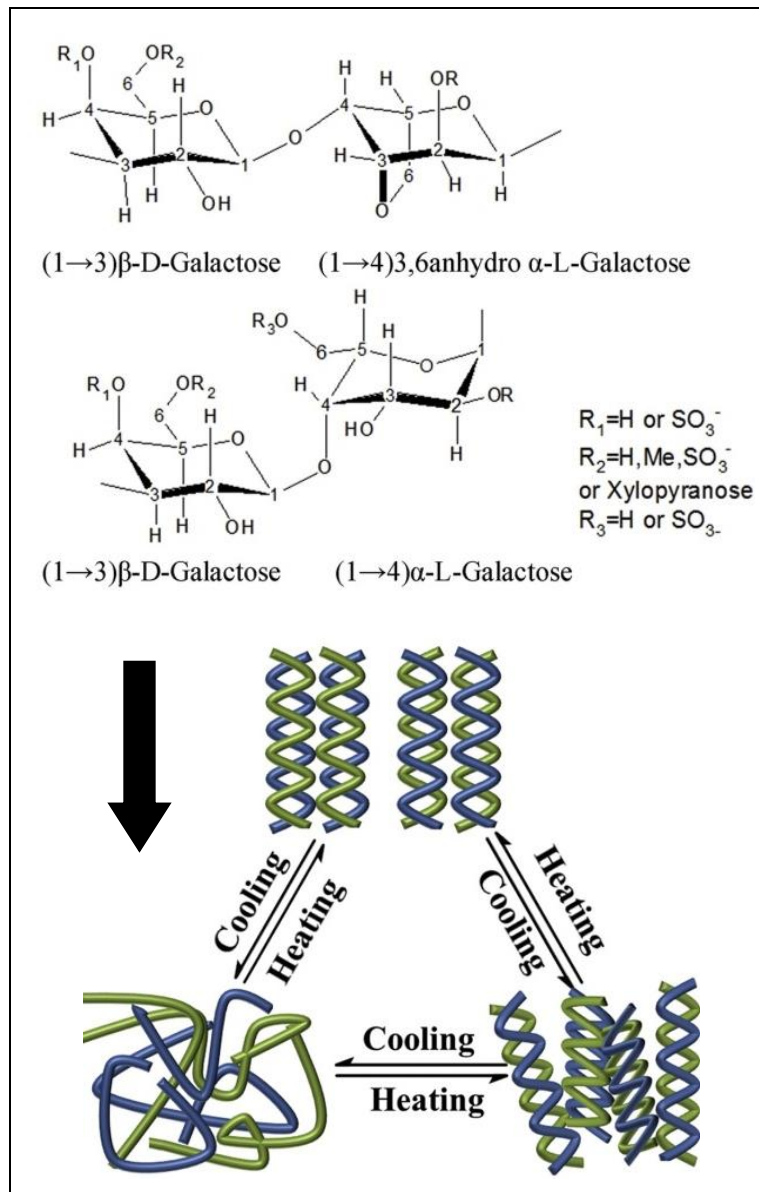


Figura 1.11. Estructura de la molécula de agar y mecanismo de gelificación del agar [57].

La agarpectina es un polisacárido ácido que contiene grupos sulfato, ácido pirúvico y ácido D-glucorónico conjugados con agarobiosis y es considerada industrialmente menos útil que la agarosa, debido a su propiedad no gelificante [58], pero su presencia justifica la conductividad del gel. Comúnmente se observan otras modificaciones que son principalmente reemplazos de

sulfatos, piruvatos, miconatos o fracciones metoxi. La última fracción rige la temperatura de gelificación, la cual posee una estructura de doble hélice (**Figura 1.11**). Esta estructura se reúne para formar una estructura tridimensional que retiene las moléculas de agua en sus intersticios y forma geles termorreversibles, lo cuales presentan grandes bucles de histéresis entre temperaturas de fusión $T_m \approx 85 \text{ °C}$ y gelificación $T_{gel} \approx 40 \text{ °C}$ ^[59].

Sin embargo, el gel de agar puro no es lo suficientemente deformable ^[60], sobre todo cuando se requiere una buena adaptabilidad sobre superficies irregulares con ángulos difíciles. Una posible estrategia para mejorar las propiedades de los biopolímeros es el uso de aditivos tales como plastificantes.

Los plastificantes pueden mejorar la procesabilidad y deformabilidad de los polímeros, reducir la fragilidad y en algunos casos, reducir el coste del material ^[61]. Este efecto es posible, debido a que los plastificantes funcionan como espaciadores entre las cadenas de polímero, disminuyendo así las fuerzas intermoleculares y, por lo tanto, aumentando la flexibilidad y la extensibilidad de las películas de polisacáridos ^[60].

En la bibliografía ^[62] se indica que para que estos compuestos funcionen adecuadamente, deberían ser no tóxicos, biodegradables, no volátiles y estar bien incorporados en la matriz polimérica. Entre los plastificantes comúnmente más utilizados se encuentran los polioles, tales como el glicerol, sorbitol, xilitol o manitol ^[63,64]. Entre ellos, destaca el glicerol ya que es el plastificante más común. Principalmente se conoce su empleo en el procesado y embalaje en la industria alimenticia ^[60,65], debido a que su uso como plastificante mejora las propiedades mecánicas y ópticas de películas biodegradables y comestibles ^[66]. Esto se debe a que el glicerol, al actuar como plastificante, reduce las fuerzas intermoleculares (enlaces por puente de hidrógeno), lo cual conduce a un incremento en la movilidad de las cadenas de biopolímeros ^[67]. En la bibliografía se ha encontrado una reducción en la rigidez y un aumento en la deformabilidad de geles de agar con la adición de glicerol hasta un 30% en peso ^[60], mientras que en otras investigaciones se ha llegado a añadir concentraciones de hasta un 70% de glicerol ^[38].

Una de las características más notables de los geles es el hinchamiento. Dependiendo de las condiciones externas, las redes de gel se hinchan mediante la absorción de disolvente o agua o se contraen por expulsarlo hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, el cual está determinado por interacción entre el gel y el disolvente. Este equilibrio está sensiblemente afectado por diversas condiciones tales como temperatura, composición del solvente, pH, presión hidrostática y campo eléctrico externo y responde incluso a un ligero cambio de las condiciones externas, lo cual puede cambiar el volumen entre 10 y 100 veces en el punto de transición de fase ^[68]. Es bien conocido que el glicerol también puede modificar la capacidad de adsorción de agua, reduciendo el hinchamiento de los geles, debido a su capacidad para reducir la energía superficial de la solución ^[69].

Sin embargo, existe un fenómeno contrario que experimentan los geles de forma natural, durante el cual el exceso de agua no ligada sale de la matriz del gel formado ^[70]. Este fenómeno se denomina sinéresis ^[61,71] y está atribuido a la contracción de la red polimérica debido a una lenta aglomeración de las hélices que aumenta debido a la presión externa y elevadas condiciones de humedad relativa ^[72]. Este es un fenómeno indeseable, que puede reducirse mediante la selección de hidrocoloides apropiados y a la concentración adecuada de aditivos que favorecen la retención de agua y ajustan la hidrofobicidad interna del gel tales como la sacarosa, fructosa y el xantano ^[73]. La manera más adecuada para medir la sinéresis de manera cuantitativa, es controlar el peso de disolvente cedido por el gel ^[72,74].

Ambos comportamientos, tanto el hinchamiento como la sinéresis son parámetros importantes a controlar y necesarios de estudiar, debido a que podrían modificar el área y la concentración del medio de ensayo, modificando a su vez el comportamiento a corrosión de los materiales. Por ello, la conservación de los electrolitos gel exige una atmósfera controlada de humedad y temperatura.

1.3. Tipos de aceros. Clasificación y aplicaciones.

Entre los materiales más frecuentemente empleados en la actualidad están los aceros al carbono, representando aproximadamente el 85% de la producción anual de acero en todo el mundo. El amplio rango de aplicaciones de los aceros, lo convierten en uno de los materiales de mayor interés por conocer su comportamiento a corrosión.

Aunque los aceros al carbono presentan una tendencia pronunciada hacia la corrosión, son utilizados fundamentalmente en la construcción debido a su bajo coste y facilidad de fabricación. Estos materiales pueden clasificarse según la norma UNE-EN 10020:2001 ^[75] y atendiendo a la composición química en:

- Aceros no aleados, o aceros al carbono: son aquellos en el que, aparte del carbono, el contenido de cualquiera de sus otros elementos aleantes es muy pequeño (inferior al 2% en peso). Como elementos aleantes que se añaden están el Mn, Cr, Ni, Cu, Co, Al, Ti, etc. Por otra parte, en función del contenido de carbono presente en el acero, se tienen los siguientes grupos:

- I) Aceros de bajo carbono ($\%C < 0,25$)
- II) Aceros de medio carbono ($0,25 < \%C < 0,55$)
- III) Aceros de alto carbono ($0,55 < \%C < 2$)

- Aceros aleados: aquellos en los que, además del carbono, al menos uno de sus otros elementos presentes en la aleación es igual o superior al 2% en peso. A su vez este grupo se puede dividir en:

- I) Aceros de baja aleación (elementos aleantes $< 5\%$)
- II) Aceros de alta aleación (elementos aleantes $> 5\%$)

Aceros inoxidables: son aquellos aceros que contienen un mínimo del 10,5% de Cr según la norma europea EN 10088-1 ^[76], aunque tradicionalmente se indica que debe ser superior al 12% ^[77,78] y un máximo de 1,2% de carbono. Entre las clasificaciones más conocidas en el sector de los aceros inoxidables se encuentran la AISI (American Iron and Steel Institute), la EN (Norma

Europea) y la UNS (Unified Numbering System). En dependencia de su microestructura los aceros inoxidables se pueden dividir en diferentes familias ^[79]:

- I) Aceros inoxidables ferríticos: Son magnéticos y poseen una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), no se les puede endurecer mediante tratamiento térmico, son relativamente frágiles y poseen baja resistencia, tenacidad, ductilidad y soldabilidad.
- II) Aceros inoxidables austeníticos: Presentan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), elevada plasticidad, tenacidad, resistencia y facilidad para ser soldados.
- III) Aceros inoxidables martensíticos: Presentan propiedades ferromagnéticas, estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT), elevada dureza y resistencia al desgaste.
- IV) Aceros inoxidables dúplex: Poseen una estructura bifásica de austenita y ferrita, combinando las buenas propiedades de los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos.
- V) Aceros inoxidables endurecibles por precipitación: Poseen elevada resistencia mecánica, obtenida a partir de tratamientos térmicos de precipitación.

Respecto al comportamiento a corrosión de estos materiales, el acero al carbono puede sufrir corrosión generalizada, localizada y galvánica en dependencia del ambiente al que esté sometido. La corrosión microbiana también se conoce como un problema principal en la industria petrolera ^[80,81]. Debido a la elevada susceptibilidad a la corrosión, algunos recubrimientos metálicos son utilizados comúnmente para protegerlo. La protección catódica y la protección mediante ánodos de sacrificio, son métodos que se aplican ampliamente para alargar la vida útil de estructuras metálicas ^[82]. Uno de los metales más importantes empleados como recubrimiento es el Zn, debido a que es considerablemente más electronegativo que el hierro (**Figura 1.12**). Por otra parte, el Zn es resistente al ataque en condiciones atmosféricas normales, debido a la formación de carbonatos de zinc insolubles ^[83].

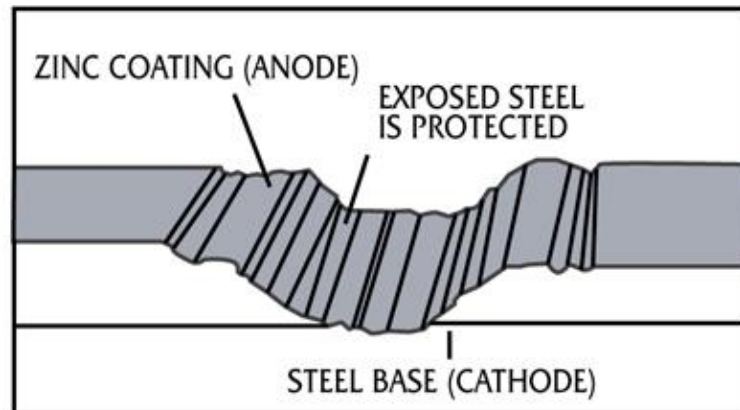


Figura 1.12. Protección del acero mediante galvanizado ^[84].

Mediante galvanización, electrodeposición, rociado térmico, pinturas y otros métodos, los aceros protegidos con Zn se utilizan comúnmente en estructuras de edificios, refuerzos de hormigón y otras estructuras domésticas e industriales ^[85], como la industria automotriz ^[83,86], donde los recubrimientos de Zn actúan no sólo como una barrera protectora para el contacto entre el acero y el medio ambiente, sino que también funciona como ánodo de sacrificio si ocurren discontinuidades en el revestimiento. La fabricación de baterías de Zn también es muy importante en la industria electrónica ^[87,88], debido a su uso en objetos donde se requieren pequeñas cantidades de energía, tales como: radios, grabadoras, juguetes, control remoto, relojes, calculadoras, cámaras, etc.

Por otra parte, el acero inoxidable es uno de los materiales metálicos más conocidos debido a su buena resistencia frente a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas ^[89]. Además, sus buenas propiedades mecánicas en un rango extremadamente amplio de temperaturas ^[90] y su fácil mantenimiento y bajo coste con respecto a su vida útil lo hacen el material ideal para múltiples aplicaciones.

Los aceros inoxidables son utilizados frecuentemente como material de construcción en varios ambientes agresivos como, por ejemplo: en equipos para la industria química, petroquímica, alimenticia, farmacéutica y en la construcción civil. Fundamentalmente son empleados en sistemas de tuberías, equipos de intercambio de calor, plataformas de perforación, plantas químicas, plantas de desalinización, plantas de tratamiento de aguas residuales, utensilios domésticos, etc. El amplio rango de aplicaciones que presentan los aceros

inoxidables es la razón fundamental por la cual ha sido uno de los materiales más empleados y que mayor importancia se le ha dado en la investigación desarrollada en esta tesis doctoral.

1.4. Comportamiento a corrosión de los aceros.

El amplio rango de aplicaciones de los aceros, hace que a menudo estén expuestos a condiciones bastante extremas que pueden comprometer su durabilidad. Tanto los aceros al carbono como los aceros inoxidables, contienen hierro que se oxida cuando se expone al medio ambiente, formando óxidos de hierro. El diagrama de Pourbaix para el Fe (**Figura 1.13**), muestra las zonas en función del potencial y el pH. Estas zonas están relacionadas con las especies químicas que se forman en cada una de ellas: zona de inmunidad, donde no se produce corrosión, zona de pasividad, donde se forman productos sólidos insolubles de reacción como el Fe, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃ y la zona de corrosión, donde se forman sólidos solubles productos de reacción como los iones (Fe²⁺ y Fe³⁺) [91].

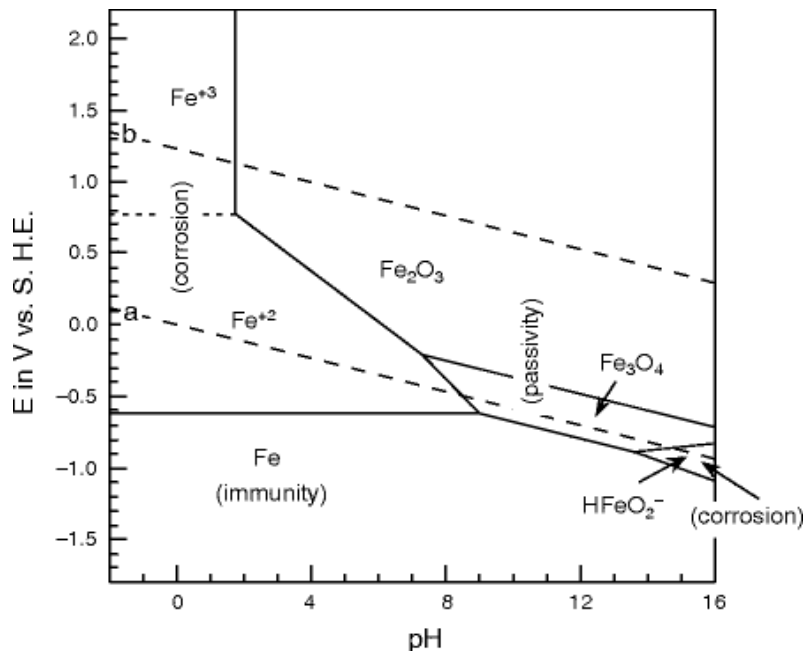


Figura 1.13. Diagrama de Pourbaix para el Fe.

Sin embargo, el cromo añadido al acero inoxidable lo hace más resistente a la corrosión que los aceros al carbono, puesto que el cromo tiene mayor tendencia termodinámica a combinarse con el oxígeno que el hierro. Como se observa en la **Figura 1.14**, uno de los productos

sólidos de reacción obtenido es el Cr_2O_3 , el cual es un óxido protector que actúa como una barrera entre el medio ambiente y el metal ^[92,93]. Este óxido es un semiconductor tipo-p y crece por la difusión de los cationes desde el metal hasta la interface óxido/electrolito a través de vacantes y los coeficientes de difusión son muy bajos, lo cual implica velocidades bajas de crecimiento ^[94]. En el caso del acero inoxidable, se forma una película pasiva muy fina sobre el metal y actúa como una capa protectora contra la corrosión debido a sus bajas constantes de difusión para los iones de oxígeno y de metales ^[95]. Esta capa está formada por una mezcla de óxidos de hierro y cromo ^[96,97], hidróxidos y compuestos, conteniendo agua en la región más externa de la capa y un óxido rico en cromo en la región más interna de la interface metal/capa pasiva ^[98]. Esta película es estable, invisible, fina, resistente, extremadamente adherente y auto-reparable ^[99], en caso de que ocurra daño mecánico o químico.

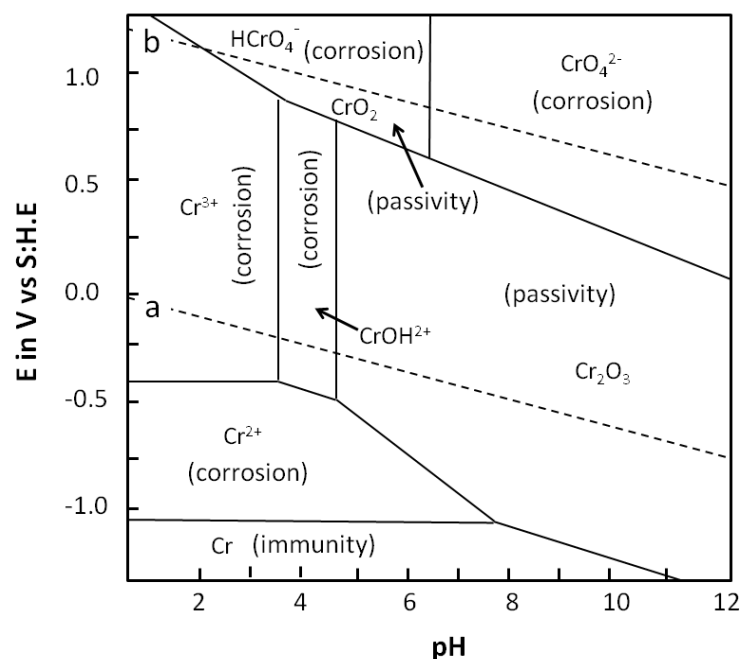


Figura 1.14. Diagrama de Pourbaix para el Cr.

En algunos casos también se han analizado diagramas ternarios de Pourbaix incluyendo el níquel (Fe-Cr-Ni) para estudiar la estabilidad de los óxidos formados sobre el acero inoxidable en diferentes medios, fundamentalmente a elevadas temperaturas ^[100]. Sin embargo, el acero al carbono normalmente no presenta Cr para formar esta capa de óxidos de cromo, lo que permite que el oxígeno se una al hierro dando como resultado óxidos de hierro menos protectores (Figura 1.13).

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión del acero galvanizado, está fuertemente ligado a las condiciones del entorno a las cuales está expuesto el metal, mostrando habitualmente corrosión generalizada en la mayoría de los ambientes atmosféricos tal y como se muestra también en el diagrama de Pourbaix de la **Figura 1.15**. Por otro lado, la corrosión por picaduras no aparece comúnmente en condiciones atmosféricas, aunque después de varios años de exposición la superficie corroída podría cubrirse con picaduras pequeñas, pudiendo llegar a ser de pequeños milímetros en ambientes marinos ^[101]. Otro de los tipos de corrosión que aparecen comúnmente en el acero galvanizado es la corrosión galvánica, anteriormente mencionada. En este tipo de corrosión, los sitios donde el recubrimiento de Zn se encuentra dañado por defectos superficiales o cortes en los bordes el acero se protege catódicamente mientras el recubrimiento de Zn se corroe galvánicamente ^[102]. Esta protección está limitada obviamente por el tamaño del defecto.

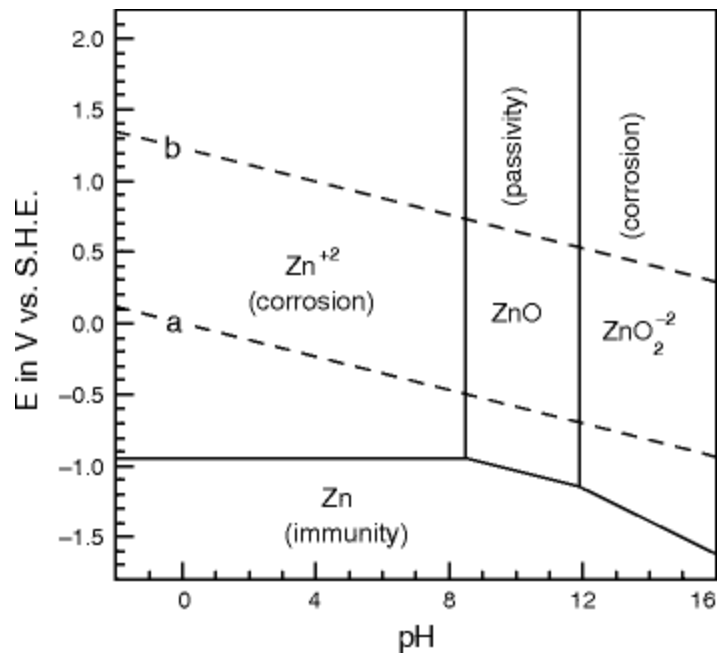


Figura 1.15. Diagrama de Pourbaix para el Zn.

1.4.1. Corrosión en cloruros.

La resistencia a corrosión y las características de las capas pasivas formadas sobre los metales y aleaciones han sido objeto de numerosos estudios, las cuales, en el caso de los aceros inoxidable, dependen fundamentalmente del contenido de los elementos de aleación como Cr, Mo y N ^[103], así como de las propiedades físico-químicas del entorno que lo rodea ^[104]. La corrosión localizada, como la formación de picaduras, grietas y corrosión en resquicios, es uno de los problemas más graves y peligrosos debido a que a menudo son difíciles de detectar, especialmente cuando se usan metales pasivos, como los aceros inoxidable en contacto con soluciones que contienen cloruros u otras soluciones agresivas ^[11,105].

Es bien conocido que los iones Cl^- son lo suficientemente agresivos para atacar a los aceros e iniciar el proceso de corrosión por picaduras en metales pasivos ^[106-108]. La agresividad del ion Cl^- es debida a su pequeño tamaño, alta difusividad y fuerte naturaleza aniónica ácida. Su pequeño tamaño permite la penetración a través de la película pasiva de óxidos bajo el efecto de un campo eléctrico. La migración de los iones Cl^- hacia el interior de la picadura aumenta para mantener la neutralidad eléctrica, la hidrólisis de los productos de corrosión en el interior causan la acidificación, y por lo tanto la prevención de repasivación ^[109], tal y como se muestra en la **Figura 1.16**. El mecanismo es autocatalítico debido a que el aumento de la acidez, el agotamiento de oxígeno y la aparición de celdas de concentración diferencial de iones, aceleran la velocidad de disolución dentro de la picadura ^[110].

Las picaduras crecen a menudo bajo la superficie del metal o son muy pequeñas, haciéndose extremadamente difícil su detección visual, por lo que la severidad del ataque puede ser pasado por alto y la probabilidad de fallos catastróficos aumenta. La concentración de los iones es un factor determinante que afecta la velocidad de corrosión y numerosas investigaciones, se han llevado a cabo para determinar el efecto de la concentración de Cl^- sobre el comportamiento a corrosión de los aceros en disoluciones neutras, alcalinas y en disoluciones que simulan los poros del hormigón armado ^[111-114]. En estos medios el acero se encuentra en estado pasivo (**Figuras 1.13 y 1.14**) y el objetivo de los estudios consiste en determinar la concentración crítica de cloruros a la cual se inicia la corrosión por picaduras.

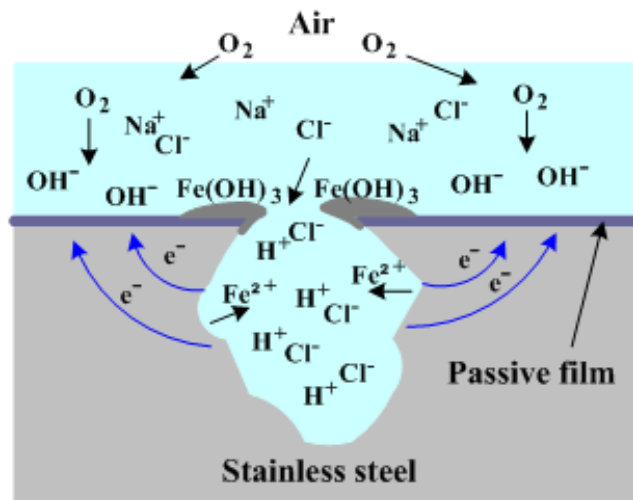


Figura 1.16. Corrosión por picaduras de un acero inoxidable en medio acuoso con cloruros ^[115].

Además de la influencia conocida que ejercen los iones Cl⁻ en el comportamiento a corrosión por picaduras de los aceros, estos iones también afectan considerablemente la resistencia a corrosión generalizada en el acero al carbono y el galvanizado. Este tipo de corrosión puede aparecer simultáneamente con la corrosión por picaduras, aunque es más frecuente en ambientes no alcalinos, tal y como se observa en los diagramas de Pourbaix (**Figuras 1.13 y 1.15**), originando el deterioro uniforme de la superficie del material.

Por otro lado, a pesar de que el mecanismo de corrosión por picaduras en cloruros es similar en todos los aceros, en el caso del acero galvanizado el mecanismo podría ser mucho más complejo, debido a que diversas especies intermedias pueden formarse en la superficie del metal ^[101,116], las cuales acelerarán o impedirán la disolución del mismo.

Cachet y colaboradores ^[117,118], han estudiado el mecanismo de corrosión del zinc y han propuesto tres caminos paralelos para describir su disolución y la formación de tres especies intermedias absorbidas (ad), Zn⁺_{ad}, Zn²⁺_{ad} y ZnOH_{ad}, durante el proceso de disolución anódica. En el primer paso se produce Zn⁺_{ad} intermedio. Por consiguiente, la oxidación de Zn sigue dos caminos paralelos: una ruta principal es formar Zn²⁺_{sol} en la solución, y una menor implica la formación de Zn²⁺_{ad} en la superficie. Con el fin de obtener una mejor comprensión de estos fenómenos complejos, en la **Figura 1.17** se muestra un esquema del mecanismo propuesto por Cachet en un medio con sulfatos ^[119]. Esta nueva versión se ha obtenido a partir de una revisión de los modelos derivados en estudios anteriores, algunos ya mencionados ^[117,118,120].

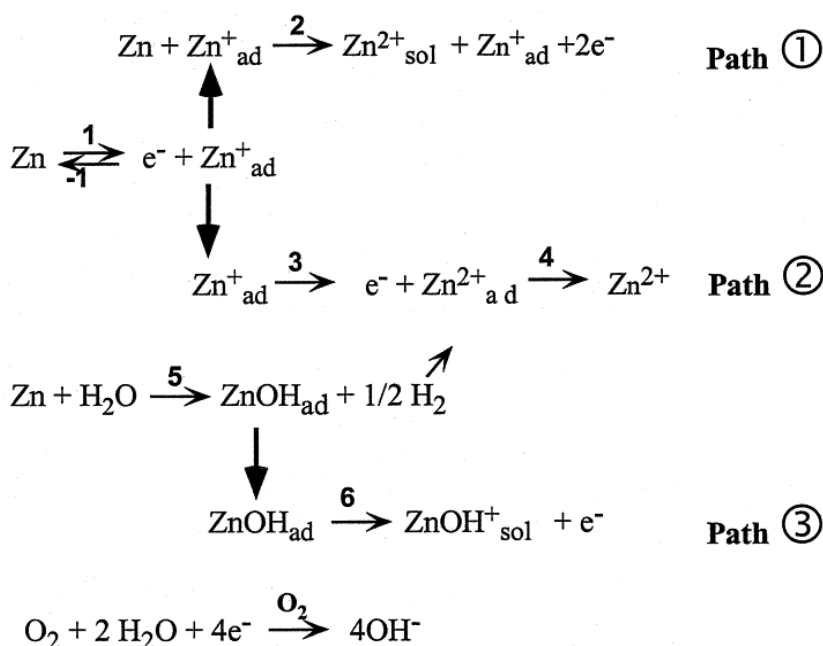


Figura 1.17. Modelo de reacción propuesto para la disolución del Zn en un medio con sulfatos en presencia de oxígeno ^[119].

En un medio con cloruros, éstos pueden reaccionar con Zn^+ y Zn^{2+} para formar varias especies como ZnCl_2^- soluble, ZnCl_2 ó $\beta\text{-ZnOHCl}$ que conduce a la formación de una película pasiva compacta en la superficie del Zn. Esta película está constituida por complejos de hidroxiclورو de zinc ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$) como principal producto de corrosión ^[121], los cuales se han demostrado que se mantienen estables en un rango de pH entre 2-12, debido a que especies diferentes como Zn^{2+} , ZnCl^+ , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, y ZnO pueden coexistir en la película pasiva formando una estructura multicapa ^[122,123].

En resumen, en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión por picaduras, se conoce que E_{pic} es un parámetro fundamental y al estudiar el comportamiento a la corrosión localizada en el zinc, al igual que ocurre para el acero inoxidable y el acero al carbono se ha encontrado que el valor del E_{pic} es muy sensible a la solución electrolítica utilizada y generalmente los aniones Cl^- , Br^- , I^- , F^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , y CH_3COO^- , cambian el potencial negativamente ^[121,124-126].

Además, existen otros aspectos que pueden incrementar el riesgo de la aparición de la corrosión en estos materiales. Los cambios locales en la microestructura y/o las concentraciones de deformación inducidas durante los procesos de fabricación y conformado tales como el

ensamblaje termo-mecánico de los componentes, o los generados durante la vida en servicio, pueden disminuir la estabilidad de película pasiva ^[127].

1.4.2. Influencia de la soldadura en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables.

La importancia de los aceros inoxidables en aplicaciones industriales e ingeniería implica la necesidad de fabricar piezas con diferentes formas y tamaños que van desde simples a complejas. Los fallos como resultado de bajas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión han encontrado su lugar en los anales de los tiempos, desde equipos domésticos hasta estructuras industriales como ferrocarriles, puentes, tanques de almacenamiento y transatlánticos, por lo cual es imprescindible el empleo de técnicas durante la fabricación para que los materiales se adapten a las condiciones ambientales en la aplicación final. Uno de los procesos más empleados para fabricar componentes de acero inoxidable es la soldadura, que se basa en una fusión de dos o más piezas de metales ^[128], mediante la aplicación de calor y, a veces, presión ^[129]. Por lo tanto, la soldadura implica varios factores tales como tiempo, temperatura, aporte de material, electrodo, entrada de potencia y velocidad ^[130], que determinarán el comportamiento de la estructura durante su vida en servicio.

Numerosas investigaciones han demostrado que las técnicas inadecuadas empleadas en la soldadura pueden conducir a graves consecuencias en la durabilidad de las estructuras. Los metales son muy buenos conductores del calor, por lo cual las altas temperaturas durante el proceso de soldadura pueden originar cambios microestructurales, segregación de fases no deseadas, entre otros inconvenientes. Se conoce que, condiciones de soldadura inadecuadas pueden producir un desequilibrio entre la fase de austenita/ferrita lo cual conduce a agrietamiento por solidificación, susceptibilidad a la corrosión y menor ductilidad ^[131]. Otros trabajos demuestran que la precipitación de la fase secundaria como sigma en la microestructura, afecta negativamente la resistencia a la corrosión por picaduras del acero inoxidable ^[132]. El calentamiento, además, puede provocar la precipitación de compuestos intermetálicos como los carburos de cromo en el límite del grano, lo cual conduce a un agotamiento de cromo en la matriz austenítica y la sensibilización del acero. Este hecho trae como resultado la pérdida de la pasividad del metal, convirtiéndose en un problema para los

componentes de acero inoxidable soldados ^[133]. Otros trabajos de investigación relacionan períodos largos de calentamiento en el acero inoxidable con una mayor tendencia de alabeo y distorsión ^[134], debido a su elevado coeficiente de expansión térmica, que puede producir un mayor agrietamiento de la soldadura en el medio corrosivo agresivo ^[135].

La influencia de los óxidos de soldadura no eliminados correctamente es otro problema que a menudo aparece y que no se puede ignorar ^[136], pues se conoce que la formación de películas de óxidos de color, denominadas tintas térmicas (heat tints), durante las exposiciones a altas temperaturas provocan un aumento de la susceptibilidad a la corrosión de los aceros inoxidables. Los defectos y tensiones dentro de la capa de óxido del tinte térmico, lo convierte en una barrera pobre para cualquier medio corrosivo. Esto se debe al hecho de que el cromo migre o se difunda formando una película de color negro de óxido sólido, debajo del cual la capa delgada de la superficie metálica pierde los elementos de aleación más importantes necesarios para combatir el ataque frente a la corrosión y se vuelve significativamente menos resistente que el metal base inicial en ciertos ambientes agresivos, como cloruros ^[137].

Estos motivos hacen que el estudio del comportamiento en servicio de las uniones soldadas sea un imperativo que en la actualidad aún presenta algunos impedimentos que se mencionarán más adelante.

1.4.3. Influencia de la deformación en frío en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables.

Como se ha explicado anteriormente, la corrosión por picaduras es una de las formas de corrosión más difíciles de detectar y controlar de manera precisa ^[138,139] y uno de los tipos que con frecuencia limita el comportamiento en servicio de los componentes y estructuras de acero inoxidable. Es bien sabido que la susceptibilidad a la corrosión localizada de los aceros inoxidables está claramente influenciada por la naturaleza y concentración de elementos de aleación e impurezas ^[140,141]. Sin embargo, el proceso de fabricación también puede influir en la estabilidad de la capa pasiva de un componente de acero inoxidable en un entorno agresivo dado y la morfología del ataque ^[142,143].

El conformado en frío se utiliza para proporcionar a los componentes de acero inoxidable su forma final deseada y/o aumentar sus propiedades mecánicas ^[144]. Este proceso comprende todos los métodos de fabricación que permiten deformar plásticamente, a temperatura ambiente y ejerciendo una presión elevada, metales o aleaciones de metales, pero sin modificar el volumen, el peso o las propiedades esenciales del material. El proceso de conformado en frío se emplea a nivel mundial para fabricar productos más diversos: clavos, tornillos, bulones, tubos de cobre, botellas de aluminio, cord metálico para neumáticos, etc. También la mayoría de los objetos metálicos de uso doméstico se producen mediante este método: mangos, bisagras, elementos de unión, listones y utensilios de cocina. Este proceso puede provocar cambios involuntarios en el comportamiento electroquímico del material ^[145], pudiendo provocar fallos peligrosos debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión o fatiga.

El efecto perjudicial de la deformación en frío sobre la resistencia a la corrosión de los aceros al carbono es bien conocido ^[146]. Sin embargo, aunque algunos datos publicados sugieren un comportamiento similar para el acero inoxidable, no siempre se verifica la misma tendencia. La revisión bibliográfica publicada sobre el efecto de los procesos de conformado en frío sobre el acero inoxidable ofrece información variada y aparentemente contradictoria ^[147-150], la cual se comentará a continuación.

Diversos estudios han demostrado que la deformación en frío moderada, con un grado de deformación de hasta el 20%, es beneficiosa para la resistencia a corrosión por picaduras de los aceros inoxidables con alto contenido en N y libres de Ni ^[147]. Otro estudio revela que hasta deformaciones del 20% los aceros inoxidables AISI 316L aleados con N aumentan la longitud de su zona pasiva obtenida mediante curvas de polarización en un medio neutro con cloruros, sin embargo, el laminado en frío para deformaciones mayores (30% y 40%) causa una disminución en la resistencia del material frente a la corrosión por picaduras ^[151]. Este comportamiento se atribuye al efecto del N que durante la deformación en frío da como resultado la generación de bandas de deslizamiento más finas y más definidas, que contienen una alta densidad de dislocaciones. Estas dislocaciones se consideran regiones de alta tensión y, por lo tanto, pueden actuar como sitios potenciales para el inicio de las picaduras.

Otros estudios encontrados en la bibliografía, también han evaluado el efecto perjudicial de la deformación en frío de aceros inoxidable austeníticos AISI 304 ^[149]. Este trabajo, ha estudiado el comportamiento a corrosión en NaCl al 3,5% y ha observado una disminución de la resistencia a corrosión de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 a medida que el grado de deformación de los materiales aumenta del 10 al 70%. Otros investigadores atribuyen este comportamiento a que la composición de la capa pasiva se vuelve menos protectora como consecuencia de la deformación en frío ^[150].

Diversos autores han publicado que la resistencia a la corrosión por picaduras en aceros inoxidable austeníticos, disminuye para niveles moderados de deformación en frío (hasta 50%), y luego aumenta cuando el nivel de deformación es más alto (70%) ^[152]. El efecto perjudicial de la deformación en frío sobre la resistencia a la corrosión del material se ha relacionado con los altos esfuerzos residuales inducidos por el efecto provocado durante la deformación. Sin embargo, el aumento en el E_{pic} para el acero inoxidable con niveles más altos de deformación (70%), se encuentra asociado al bloqueo de los defectos en la superficie de material, tales como huecos o grietas. Por otra parte, otros autores establecen que el efecto de la textura en la difusión de cromo, inducida por la deformación, favorece la formación de una película protectora de óxidos ricos en cromo en la superficie de acero inoxidable, incrementando la resistencia a la corrosión del material ensayado ^[148].

En uno de los trabajos consultados en la bibliografía, también se ha visto afectado el E_{pic} , obteniéndose el mínimo valor para un 50% de deformación en acero inoxidable 304L mediante estudios de polarización en NaCl ^[153]. Sin embargo, otro trabajo del mismo grupo de investigación ^[154], sugiere un valor mínimo para este parámetro en 304L y 316L con un 70% de deformación y un aumento adicional para el 90% de laminación en frío.

La deformación en frío afecta a diferentes variables metalúrgicas que pueden modificar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. Durante este proceso, los granos se deforman ^[140], se crean dislocaciones, las bandas se deslizan ^[155] y se forman estructuras con forma de aguja ^[156], que afectan el comportamiento electroquímico del material. Por otro lado, en aceros inoxidable austeníticos ^[157] o dúplex ^[140] se puede formar martensita inducida por

deformación, la cual se relaciona en algunos trabajos con una disminución en los valores de E_{pic} [153]. En otros estudios, esta disminución se asocia al efecto de tensiones, textura cristalográfica o una combinación de los mismos [152]. Además, las inclusiones y/o microgrietas también pueden aparecer durante la conformación en frío y afectar el comportamiento a la corrosión [158].

Los cambios microestructurales específicos que tienen lugar en el acero inoxidable debido al conformado en frío dependen de la composición de los elementos de aleación [159,160], pero también del procedimiento específico utilizado [161]. Por ejemplo, niveles similares de deformación en frío producen diferentes fracciones de volumen de martensita inducida por deformación en el mismo acero inoxidable cuando cambia la temperatura de procesado [152,159]. Por esta razón, el enfoque tradicional y ampliamente utilizado para relacionar el comportamiento a corrosión con el porcentaje de deformación que sufre el material puede confundirse ligeramente. En general, los aceros inoxidables cuando se someten a un proceso de conformado en frío tienen una marcada tendencia a formar martensita [148,152], lo cual hace que la evolución de su comportamiento a la corrosión con el nivel de deformación sea una relación especialmente compleja de determinar, pero que a su vez tiene una gran relevancia práctica debido a variedad de aplicaciones que comprende.

1.4.4. Influencia de la radiación gamma (γ) sobre la resistencia a corrosión de los aceros.

Teniendo en cuenta también el uso de aceros al carbono e inoxidables para aplicaciones nucleares, la influencia de la radiación γ en el comportamiento a corrosión, es otro aspecto de especial interés. El comportamiento en servicio de estos materiales puede verse afectado por la radiación cuando se utilizan como material estructural para reactores nucleares y contenedores de residuos nucleares [162]. Por lo tanto, la comprensión exacta de los efectos de la radiación ionizante en la química del sistema del reactor nuclear y la corrosión de los materiales que conforman el reactor es importante para la evaluación de diversos requisitos operacionales, exigencias y mantenimiento en los márgenes de seguridad de las centrales nucleares, contenedores para almacenamiento de combustibles y otros dispositivos.

Los rayos γ y fotones usualmente de muy alta energía que son liberados en el proceso de fisión del combustible nuclear y también en el proceso de descomposición de los isótopos radiactivos ^[163]. El efecto de la radiación sobre los metales no fue tomado en cuenta hasta 1946, poco después de ponerse en funcionamiento el primer reactor nuclear, cuando Wigner reconoció que la radiación creaba defectos puntuales en los metales ^[164]. Estos cambios apreciados fueron debido a la exposición a neutrones ^[163,165]. Durante las dos décadas siguientes, después de la adopción del combustible nuclear refractario, la tecnología del reactor nuclear se desarrolló sin ningún problema serio, mientras que las investigaciones científicas sobre daños por radiación se centraron principalmente en el estudio de las propiedades de los defectos puntuales de la radiación a baja temperatura. Pero hace unos 10 años, se descubrió que la exposición a neutrones en reactores aproximadamente a 600 °C induce cambios en las dimensiones externas del revestimiento del material del combustible nuclear y en la estructura del reactor ^[164]. La razón de esta inestabilidad dimensional es la formación de vacío y la influencia de la radiación. Se conoce que bajo la radiación de neutrones de alta energía en reactores de agua a presión ^[166] y en reactores de agua en ebullición ^[167], los aceros inoxidable austeníticos son susceptibles a la fisuración por corrosión bajo tensión. La radiación puede causar cambios microestructurales en los aceros inoxidable ^[168-170] y generar altas tensiones locales ^[171], que favorecen las grietas en ambientes corrosivos ^[168].

Por otra parte, bajo la radiación de protones en el entorno primario de reactores de agua a presión, se ha detectado un rápido aumento en el potencial a circuito abierto (*OCP*) del acero inoxidable ^[172]. Este comportamiento generalmente está relacionado con la radiólisis del agua causada por la radiación ionizante ^[173]. Además, algunos autores consideran que la presencia de celdas de radiación diferencial también puede fomentar el desarrollo de procesos de corrosión en reactores nucleares refrigerados por agua ^[174]. Sin embargo, algunos resultados publicados sugieren que la radiación de neutrones puede ser beneficiosa, suprimiendo la corrosión bajo tensión asistida por radiación en agua hidrogenada ^[175].

En entornos acuosos, la radiólisis del agua podría jugar un papel importante en la química del sistema y determinar el comportamiento a corrosión de los aceros. La exposición de las moléculas de agua a la radiación ionizante origina una serie compleja de cambios físicos y

químicos en la molécula de agua en un corto espacio de tiempo. El proceso ocurre a través de los fenómenos de excitación e ionización de la molécula de agua y posteriormente la formación de los correspondientes especies radicales ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$, $\cdot\text{O}_2^-$, etc.) ^[176,177], tal y como se muestra en la **Figura 1.18**.

El radical $\cdot\text{OH}$ es un oxidante fuerte que reacciona fácilmente con iones metálicos mediante la transferencia de un electrón. El radical $\cdot\text{O}_2^-$ se caracteriza por ser menos reactivo que el $\cdot\text{OH}$, reaccionando más lentamente con los iones metálicos. El H_3O^+ que se obtiene (**Figura 1.18**) se reduce fácilmente frente a iones inorgánicos que posean potenciales de reducción más positivos, pero la velocidad de reacción es menor que con los electrones acuosos. En disoluciones fuertemente ácidas, H_3O^+ se comporta como un oxidante, formando hidruros como compuestos intermedios, que se descomponen dando lugar a la formación de hidrógeno molecular y a las correspondientes especies químicas oxidadas ^[178].

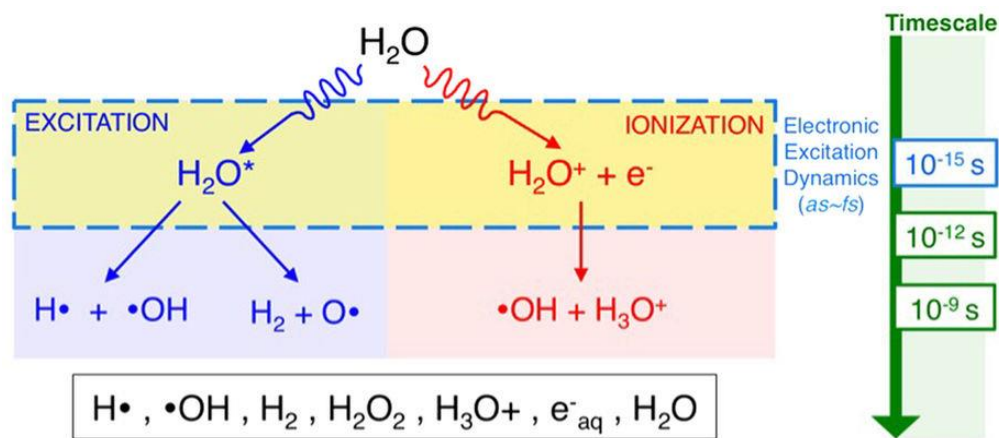


Figura 1.18. Mecanismos de formación de radicales en el agua por el efecto de la radiación. ^[179]

Por otro lado, en algunos casos se supone que el efecto de la radiación γ puede ser positivo para una dosis baja y negativa para una dosis alta, dependiendo de los valores de dosis limitantes en la composición química del medio acuoso ^[180]. En un campo de radiación constante, estos productos de radiólisis alcanzan niveles bajos. Sin embargo, dado que los productos de radiólisis son químicamente reactivos, sus concentraciones en estado estacionario se pueden ver fácilmente afectadas por las características del entorno químico acuoso tales como el pH, la temperatura y la presencia de otras especies disueltas. En consecuencia, el efecto neto de la

radiólisis del agua en el transporte de productos de corrosión y corrosión del metal es a menudo difícil de predecir.

Algunos autores han estudiado el efecto de la cantidad de H_2O_2 producida por la radiólisis del agua ^[177]. En el acero al carbono se ha determinado que la corrosión bajo los efectos de radiación γ , a pH 10,6 y temperatura ambiente, está determinada principalmente por la cantidad de H_2O_2 originada por la radiólisis del agua ^[177]. A 150 °C en ambiente acuoso, la radiación γ promueve la formación de más óxidos protectores en el acero al carbono que podría limitar su velocidad de corrosión ^[181]. Otros autores sugieren que la adición de H_2O_2 conduce inicialmente a una degradación de la capa externa de la capa pasiva, permitiendo un mayor crecimiento de la capa interna y la posterior reparación de la capa pasiva externa, restableciéndose la pasividad ^[182]. En otros estudios sobre aleaciones de Ni-Cr-Fe y aleaciones de zirconio, la radiólisis del agua es la causante de la disminución del comportamiento a la corrosión ^[183,184].

También se han estudiado los cambios en el comportamiento de la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos (AISI 316 y AISI 304) en soluciones acuosas y a temperatura ambiente debido a la radiación ^[185-187]. El aumento del potencial de corrosión (E_{corr}) de los aceros inoxidable ^[185,186] y los cambios en la naturaleza de los óxidos formados en la superficie ^[186], se han relacionado con el aumento de las concentraciones de los radicales H_2O_2 y $\cdot OH$ en el medio acuoso que causa la radiación. Algunos autores han sugerido una disminución en la resistencia a la corrosión por picaduras debido al aumento de los valores de E_{corr} , mientras el E_{pic} se mantiene casi sin cambios ^[185]. Sin embargo, en presencia de HNO_3 o Cl^- en el medio, la radiación γ disminuye la velocidad de corrosión de los aceros inoxidable ^[188].

Otros autores han sugerido que debido a la radiólisis del agua, los óxidos generados en los aceros inoxidable 316L en agua a alta temperatura comprenden una capa interna agotada en Cr y hematita (Fe_2O_3) en su superficie, a diferencia de los óxidos que crecen en las mismas condiciones en ausencia de radiación ^[189]. Si la formación del óxido ocurre antes de la exposición a la radiación, no simultáneamente, el agotamiento de Cr en la capa de óxido en 316L no tiene lugar ^[190], lo cual mejora las propiedades protectoras de la película de óxido pasivante y su carácter protector. Estos resultados enfatizan la importancia que puede tener la simultaneidad

o no de la radiación γ y la generación de óxidos sobre su influencia en el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidable.

La durabilidad de los depósitos de acero inoxidable ^[191] o acero recubierto de cobre ^[192] para residuos nucleares en repositorios geológicos ha sido ampliamente investigada. En la **Figura 1.19** se muestra un esquema de toda la infraestructura del proceso de almacenamiento ^[193]. Los recipientes de acero inoxidable refrigerados por aire se utilizan para el almacenamiento en seco del combustible gastado ^[194,195]. Estos sistemas de almacenamiento en seco también comprenden un sobre-embalaje de hormigón que actúa como material de protección contra la radiación. El barril de hormigón tiene entradas y salidas de aire para permitir la eliminación del calor ^[183]. Por tanto, el acero inoxidable está expuesto al aire atmosférico, a veces a la salinidad del ambiente y a las altas temperaturas que emite el combustible ^[183], pero su integridad es muy importante ya que es responsable de evitar la liberación de radio-nucleídos al medio ambiente y el mantenimiento de una atmósfera inerte que dificulta la degradación del combustible ^[184]. Sin embargo, a pesar de los conocidos efectos de la radiación sobre los aceros, predecir su comportamiento a corrosión parece un tema aún confuso y que depende de muchos factores tales como la humedad y la temperatura ^[196], que aún se encuentran en investigación.

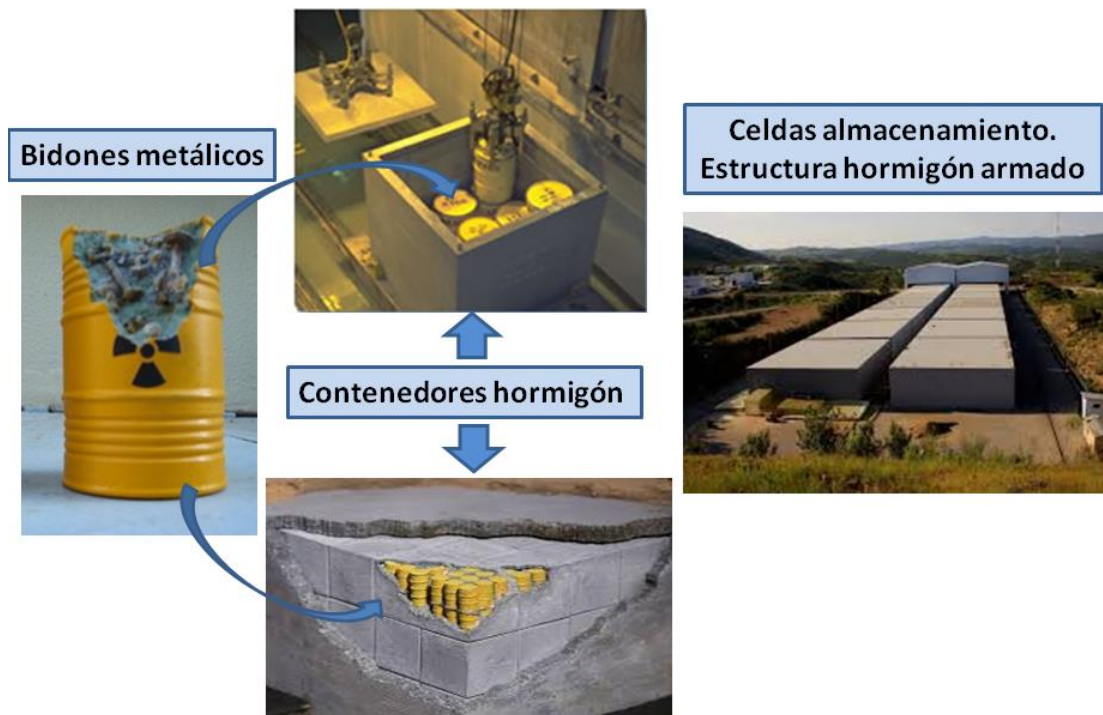


Figura 1.19. Almacenamiento de residuos nucleares ^[193].

En conclusión, el comportamiento inicial a la corrosión de los aceros con una composición determinada, puede modificarse localmente por los métodos de procesado y fabricación o por la aplicación final. Además, los problemas descritos pueden volverse más severos en regiones de la superficie metálica con geometría compleja donde la detección del ataque y la evaluación de su intensidad se vuelve especialmente difícil. Por todas estas razones, resulta necesario optimizar los métodos que pueden proporcionar información sobre posibles cambios en el comportamiento a corrosión de una manera rápida, fácil y fiable, con lo cual el estudio de electrolitos gel resulta una alternativa interesante y prometedora.

1.5. Bibliografía.

- [1] E. Otero, Corrosión y degradación de materiales, 1^a Edición, Síntesis, Madrid, España, 2001, Cap. 1. El problema de la corrosión. Características y clasificación de los problemas de corrosión, p. 18.
- [2] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study, NACE International, IMPACT, Houston, Texas, USA, 2016.
- [3] Case studies of bridge failures due to corrosion. Disponible en: <http://bridge-corrosion.wikia.com/> Fecha de acceso: 29/03/2018.
- [4] Disponible en: <https://www.cuatro.com/noticias/> Fecha de acceso: 26/10/2018.
- [5] B. Cai, Y. Liu, X. Tian, F. Wang, H. Li, R. Ji, An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater, Corros. Sci. 52 (2010) 3235-3242.
- [6] E.C. Hornus, M.A. Rodríguez, Effect of temperature on the crevice corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys as engineered barriers of nuclear repositories, Procedia Mater. Sci. 1 (2012) 251-258.
- [7] B. Ter-Ovanesian, C. Alemany-Dumont, B. Normand, Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility, Electrochim. Acta 133 (2014) 373-381.
- [8] K. Khumpai, T. Souier, B. Malki, B. Baroux, S. Daopiset, S. Hirunpraditkoon. Crevice corrosion resistance of Low-Nickel stainless steels grades by open circuit current and potential measurement. PSU-UNS. International Conference on Engineering and Environment ICEE. Phuket, 10-11 May 2007, Phuket, Tailandia.
- [9] Amtec Consultants, “Corrosion Guide.” Disponible en: <https://bit.ly/2x1Nx6u>. Fecha de acceso: 01/04/2018.
- [10] J. Wan, Q. Ran, J. Li, Y. Xu, X. Xiao, H. Yu, L. Jiang, A new resource-saving, low chromium and low nickel duplex stainless steel 15Cr-xAl-2Ni-yMn, Mater. Des. 53 (2014) 43-50.
- [11] N.S. Zadorozne, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Crevice corrosion kinetics of nickel alloys bearing chromium and molybdenum, Electrochim. Acta 76 (2012) 94-101.

- [12] M. Serdar, C. Meral, M. Kunz, D. Bjegovic, H.R. Wenk, P.J.M. Monteiro, Spatial distribution of crystalline corrosion products formed during corrosion of stainless steel in concrete, *Cem. Concr. Res.* 71 (2015) 93-105.
- [13] R. Baboian, *Corrosion tests and standards: application and interpretation* 2^{da} Edición, R. Baboian, S.H. Dean, H.P. Hack, E.L. Hibner, J.R. Scully (eds), ASTM International, Pensilvania, USA, 2005, J. Schully, N. Sridhar, D. Dunn, C. Brossia, G. Cragnolino, J. Kearns, Cap. 19: Crevice Corrosion, p. 216.
- [14] R. Qvarfort, New electrochemical cell for pitting corrosion testing, *Corros. Sci.* 28 (1988) 135-140.
- [15] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363-372.
- [16] A.M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 21-42.
- [17] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* 14 (1973), 589.
- [18] P.G. Bruce (ed), *Solid state electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, Nueva York, USA, 1995, D. F. Shriver, P.G. Bruce, Cap. 5: Polymer electrolytes I: General principles, p. 95.
- [19] J.L. Pablos, N. García, L. Garrido, J. Guzmán, F. Catalina, T. Corrales, P. Tiemblo, Highly efficient mixed Li⁺ transport in ion gel polycationic electrolytes, *J. Memb. Sci.* 545 (2018) 133-139.
- [20] J.H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 1016-1020.
- [21] R. Muchakayala, S. Song, J. Wang, Y. Fan, M. Benggeppagari, J. Chen, M. Tanc, Development and supercapacitor application of ionic liquid-incorporated gel polymer electrolyte films, *J. Ind. Eng. Chem.* 59 (2018) 79-89.
- [22] G. Ma, E. Feng, K. Sun, H. Peng, J. Li, Z. Lei, A novel and high-effective redox-mediated gel polymer electrolyte for supercapacitor, *Electrochim. Acta* 135 (2014) 461-466.
- [23] C. Fasciani, S. Panero, J. Hassoun, B. Scrosati, Novel configuration of poly(vinylidenedifluoride)-based gel polymer electrolyte for application in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 294 (2015) 180-186.

- [24] Q. Li, H. Li, X. Jin, Z. Chen, PEDOT and derivatives tailored conducting gel electrolytes for high-efficiency quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 260 (2018) 413-419.
- [25] A.K. Arofa, I.M. Noora, M.H. Buraidaha, T.M.W.J. Bandara, M.A. Careem, I. Albinsson, B.-E. Mellandere, Polyacrylonitrile gel polymer electrolyte based dye sensitized solar cells for a prototype solar panel, *Electrochim. Acta* 251 (2017) 223-234.
- [26] J.R. Vang, S.J. Andreasen, S.S. Araya, S.K. Kær, Comparative study of the break in process of post doped and sol-gel high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 14959-14968.
- [27] L. An, T.S. Zhao, L. Zeng, Agar chemical hydrogel electrode binder for fuel-electrolyte-fed fuel cells, *Appl. Energy*. 109 (2013) 67-71.
- [28] E. Raphael, C.O. Avellaneda, B. Manzolli, A. Pawlicka, Agar-based films for application as polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 1455-1459.
- [29] J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 77 (1999) 183-197.
- [30] M. Osińska-Broniarz, A. Martyła, B. Rydzyńska, M. Koczyk, Effect of polymer membrane production method on properties of gel electrolytes for lithium-ion batteries, *Chemik* 68 (2014) 459-467.
- [31] J. Shi, Y. Yang, H. Shao, Co-polymerization and blending based PEO/PMMA/P(VDF-HFP) gel polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries, *J. Membr. Biol.* 547 (2018) 1-10.
- [32] S. Liang, W. Yan, X. Wu, Y. Zhang, Y. Zhu, H. Wang, Y. Wu, Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance, *Solid State Ionics* 318 (2018) 2-18.
- [33] L. Jabbour, R. Bongiovanni, D. Chaussy, C. Gerbaldi, D. Beneventi, Cellulose-based Li-ion batteries: A review, *Cellulose* 20, (2013) 1523-1545.
- [34] S.-D. Gong, Y. Huang, H.-J. Cao, Y.-H. Lin, Y. Li, S.-H. Tang, M.-S. Wang, X. Li, A green and environment-friendly gel polymer electrolyte with higher performances based on the natural matrix of lignin, *J. Power Sources* 307 (2016) 624-633.
- [35] S. Navaratnam, K. Ramesh, S. Ramesh, A. Sanusi, W.J. Basirun, A.K. Arof, Transport mechanism studies of chitosan electrolyte systems, *Electrochim. Acta* 1 (2015) 68-73.
- [36] M. Bidikoudi, D. Perganti, C.S. Karagianni, P. Falaras, Solidification of ionic liquid redox electrolytes using agarose biopolymer for highly performing dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 10 (2015) 228-236.

- [37] R. Singh, B. Bhattacharya, S.K. Tomar, V. Singh, P.K. Singh, Electrical, optical and electro photochemical studies on agarose based biopolymer electrolyte towards dye sensitized solar cell application, *Measurement* 102 (2017) 214-219.
- [38] V. Dall'Asta, V. Berbenni, P. Mustarelli, D. Ravelli, C. Samorì, E. Quartarone, A biomass-derived polyhydroxyalkanoate biopolymer as safe and environmental-friendly skeleton in highly efficient gel electrolytes for lithium batteries, *Electrochim. Acta* 247 (2017) 63-70.
- [39] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente, B. Ramirez Barat, A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 16-19.
- [40] B. Ramírez Barat, E. Cano. The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage. *Electrochim. Acta* 182 (2015) 751-762.
- [41] S. Corbellini, M. Parvis, S. Grassini, Noninvasive solution for electrochemical impedance spectroscopy on metallic works of art, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 61 (2012) 1193-1200.
- [42] E. Angelini, S. Grassini, S. Corbellini, G.M. Ingo, T. De Caro, P. Plescia, P., C. Riccucci, A. Bianco, S. Agostini, Potentialities of XRF and EIS portable instruments for the characterization of ancient artefacts, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 83 (2006) 643-649.
- [43] B. Ramírez, E. Cano, P. Letardi, Advances in the design of a gel-cell electrochemical sensor for corrosion measurements on metallic cultural heritage, *Sens. Actuators B: Chem.* 261 (2018) 572-580.
- [44] S.N. Inamdar, M.A. Bhat, S.K. Haram, Construction of Ag/AgCl Reference Electrode from Used Felt-Tipped Pen Barrel for Undergraduate Laboratory, *J. Chem. Educ.* 86 (2009) 355-356.
- [45] E. Marinho-Soriano, E. Bourret, Polysaccharides from the red seaweed *Gracilaria dura* (Gracilariales, Rhodophyta), *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 379-382.
- [46] Y. Freile-Pelegrín, T. Madera-Santana, D. Robledo, L. Veleza, P. Quintana, J.A. Azamar, Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical, morphological and structural changes, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 244-252.
- [47] I. Fernández Farrés, I.T. Norton, The influence of co-solutes on tribology of agar fluid gels, *Food Hydrocoll.* 45 (2015) 186-195.
- [48] M. Atef, M. Rezaei, R. Behrooz, Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose, *Int. J. Biol. Macromol.* 70 (2014) 537-544.

- [49] W. Zieglera, J. Gaburjáková, M. Gaburjáková, B. Siváka, V. Řehačka, V. Tvarožekb, T. Hianikb, Agar-supported lipid bilayers — basic structures for biosensor design. Electrical and mechanical properties, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 140 (1998) 357-367.
- [50] N.C. Hunt, L.M. Grover, Cell encapsulation using biopolymer gels for regenerative medicine, *Biotechnol. Lett.* 32 (2010) 733-742.
- [51] M. Atef, M. Rezaei, R. Behrooz, Characterization of physical, mechanical, and antibacterial properties of agar-cellulose bionanocomposite films incorporated with savory essential oil, *Food Hydrocoll.* 45 (2015) 150-157.
- [52] H. Tian, G. Xu, B. Yang, G. Guo, Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods, *J. Food Eng.* 107 (2011) 21-26.
- [53] T.D. Phan, F. Debeaufort, D. Luu, A. Voilley, Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 973-981.
- [54] S. Yarnpakdee, S. Benjaku, P. Kingwascharapong, Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand, *Food Hydrocoll.* 51 (2015) 217-226.
- [55] M. Duckworth, K.C. Hong, W. Yaphe, The agar polysaccharides of *Gracilaria* species, *Carbohydr. Res.* 18 (1971) 1-9.
- [56] M. Soriano, E. Bourret, M.L. De Casabianca, L. Maury, Agar from the reproductive and vegetative stages of *Gracilaria bursa-pastoris*, *Bioresour. Technol.* 67 (1999) 1-5.
- [57] J. Liu, Z. Xue, W. Zhang, M. Yan, Y. Xia, Preparation and properties of wet-spun agar fibers, *Carbohydr. Polym.* 181 (2018) 760-767.
- [58] K.C. Labropoulos, D.E. Niesz, S.C. Danforth, P.G. Kevrekidis, Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part I. Development of a rheological model, *Carbohydr. Polym.* 50 (2002) 393-406.
- [59] A. Sharma, K. Rawa, P. R. Solanki, V.K. Aswal, J. Kohlbrecher, H.B. Bohidar, Internal structure and thermo-viscoelastic properties of agar ionogels, *Carbohydr. Polym.* 134 (2015), 617-626.
- [60] T.J. Madera-Santana, Y. Freile-Pelegri, J.A. Azamar-Barrios, Physicochemical and morphological properties of plasticized poly(vinyl alcohol)-agar biodegradable films, *Int. J. Biol. Macromol.* 69 (2014) 176-184.
- [61] A.M.M. Sousa, H.K.S. Souza, L. Liu, M.P. Gonçalves, Alternative plasticizers for the production of thermo-compressed agar films., *Int. J. Biol. Macromol.* 76 (2015) 138-145.

- [62] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, D. Bressler, Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 13379-13398.
- [63] R.A. Talja, H. Helén, Y.H. Roos, K. Jouppila, Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films, *Carbohydr. Polym.* 67 (2007) 288-295.
- [64] Y. Wu, F. Geng, P.R. Chang, J. Yu, X. Ma, Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film, *Carbohydr. Polym.* 76 (2009) 299-304.
- [65] G.O. Machado, H.C.A. Ferreira, A. Pawlicka, Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 3827-3831.
- [66] S. Mali, M.V.E. Grossmann, M.A. García, M.N. Martino, N.E. Zaritzky, Mechanical and optical properties of plasticized yam starch films, *Carbohydr. Polym.* 56 (2004) 129-135.
- [67] P.C. Srinivasa, M.N. Ramesh, R.N. Tharanathan, Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films, *Food Hydrocoll.* 21 (2007) 1113-1122.
- [68] T. Hirotsu, Theory of swelling, in: Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushini, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, H. Ishida (eds.), *Gels Handbook*, Vol. 1, Cap. 3, Elsevier, 2001, p. 165.
- [69] A.M. Shanmugaraj, K.Y. Rhee, S.H. Ryu, Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 854-859.
- [70] S. Banerjee, S. Bhattacharya, Compressive textural attributes, opacity and syneresis of gels prepared from gellan, agar and their mixtures, *J. Food Eng.* 102 (2011) 287-292.
- [71] S. Yarnpakdee, S. Benjakul, P. Kingwascharapong, Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand, *Food Hydrocoll.* 51 (2015) 217-226.
- [72] T. Divoux, B. Mao, P. Snabre, Syneresis and delayed detachment in agar plates, *Soft Matter.* 11 (2015) 3677-3685.
- [73] S. Maurer, A. Junghans, T.A. Vilgis, Impact of xanthan gum, sucrose and fructose on the viscoelastic properties of agarose hydrogels, *Food Hydrocoll.* 29 (2012) 298-307.
- [74] S. Boral, A. Saxena, H.B. Bohidar, Syneresis in agar hydrogels *Int. J. Biol. Macromol.* 46 (2010) 232-236.
- [75] UNE-EN 10020, "Definición y clasificación de los tipos de aceros", AENOR (2001).

- [76] UNE-EN 10088-1, “Aceros inoxidables. Parte I: Relación de aceros inoxidables”, AENOR (2006).
- [77] J.F. Shackelford, Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros, 6ª Edición, M. Martín (ed), Pearson Educación S.A., Madrid, España, 2010, Cap. 11, p. 391-398.
- [78] W.F. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales 4ª Edición, Mc Graw Hill (ed) S.A., Madrid, España, 1998, Cap. 1 p.7-11.
- [79] A. Güemes, N. Martín, Ciencia de materiales para ingenieros, 1ª Edición, M. Martín-Romo (ed), Pearson Educación S.A., Madrid, España, 2012, N. Martín, J.M. Badía, Cap. 9, p. 319-324.
- [80] S.H. Oliveira, M.A.G.A. Lima, F.P. França, M.R.S. Vieira, P. Silva, S.L. Urtiga, Control of microbiological corrosion on carbon steel with sodium hypochlorite and biopolymer, *Int. J. Biol. Macromol.* 88 (2016) 27-35.
- [81] L.R. Bairi, R.P. George, U.K. Mudali, Microbially induced corrosion of D9 stainless steel–zirconium metal waste form alloy under simulated geological repository environment, *Corros. Sci.* 61 (2012) 19-27.
- [82] F. Roubani, G. Patermarakis, H. Karayianni, The mechanism of Zn corrosion in both aerated and deaerated aqueous KNO_3 solutions, *Anti-Corros. Method. Mater.* 45 (1998) 84-94.
- [83] W.J Van Ooij, A. Sabata, Under-vehicle corrosion testing of primed zinc and zinc alloy-coated steels, *Corrosion* 56 (1990) 162-171.
- [84] Disponible en: <https://www.mooregalvanizing.com/performance.shtml>. Fecha de acceso: 01/04/2018.
- [85] X.G. Zhang, Galvanic corrosion of zinc and its alloys, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1472-1484.
- [86] L.M. Baugh, Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral-acid media – I. Pure zinc in solutions of various sodium salts. *Electrochim. Acta* 24 (1978) 657-667.
- [87] F. Ferella, I. Michelis, F. Vegliò, Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries, *J. Power Sources* 183 (2008) 805-811.
- [88] E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Hydrometallurgy* 97 (2009) 158-166.
- [89] X. Jin, S. Chen, L. Rong, Effects of Mn on the mechanical properties and high temperature oxidation of 9Cr2WVTa steel, *J. Nucl. Mater.* 494 (2017) 103-113.

- [90] L. Gardner, A. Insausti, K.T. Ng, M. Ashraf, Elevated temperature material properties of stainless steel alloys, *J. Constr. Steel Res.* 66 (2010) 634-647.
- [91] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2121-2135.
- [92] D. Cubicciotti, The Pourbaix diagram for Cr with Fe and the stress corrosion cracking of stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 987-988.
- [93] D. Cubicciotti, Equilibrium chemistry of nitrogen and potential-pH diagrams for the Fe-Cr-H₂O system in BWR water, *J. Nuclear Mater.* 167 (1989) 241-248.
- [94] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C, *Corros. Sci.* 39 (1997) 43-57.
- [95] J.E. Tang, M. Halvarsson, H. Asteman, J.E. Svensson, Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 °C, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2014-2035.
- [96] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 785-792.
- [97] A. Fattah-alhosseini, M.A. Golozar, A. Saatchi, K. Raeissi, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 52 (2010) 205-209.
- [98] A. Igual, J. García, J. L. Guiñón, V. Pérez, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3200-3225.
- [99] C. Escrivà, E. Blasco, D. M. García, J. García, A. Guenbour, Passivation behaviour of Alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures, *Corros. Sci.* 56 (2012) 114-122.
- [100] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel, *Corrosion* 55 (1999) 1077-1087.
- [101] X.G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc*, 1^a Edición, Plenum Press, Nueva York, USA, 1996.

- [102] A.P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, Effect of Fe–Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3716-3731.
- [103] J.S. Kim, W.H.A. Peelen, K. Hemes, R.C. Makkus, Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels, *Corros. Sci.* 44 (2002) 635-655.
- [104] H. Sarmiento, J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn, Environmental factors affecting pitting corrosion of type 304 stainless steels investigated by electrochemical noise measurements under potentiostatic control, *Corros. Sci.* 75 (2013) 239-247.
- [105] M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara, N. Hara, Simultaneous visualization of pH and Cl^- distributions inside the crevice of stainless steel, *Corros. Sci.* 106 (2016) 298-302.
- [106] G. Meng, Y. Li, Y. Shao, T. Zhang, Y. Wang, F. Wang, Effect of Cl^- on the properties of the passive films formed on 316L stainless steel in acidic solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 253-258.
- [107] S. Yuana, B. Lianga, Y. Zhao, S.O. Pehkonen, Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria, *Corros. Sci.* 74 (2013) 353-366.
- [108] C. Escrivà, E. Blasco, D. M. García, J. García, A. Guenbour, R. Akid, J. Walton, Effects of temperature on passive film formation on UNS N08031 Cr-Ni alloy in phosphoric acid contaminated with different aggressive anions, *Electrochim. Acta* 111 (2013) 552-561.
- [109] U. Angst, B. Elsener, A. Jamali, B. Adey, Concrete cover cracking owing to reinforcement corrosion - theoretical considerations and practical experience, *Mater. Corros.* 63 (2012) 1069-1077.
- [110] I. Magdy, S.S. Abd, M.M. Hamza, Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 80-85.
- [111] H.H. Hassan, Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0.1 M citrate, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 526-535.
- [112] M. Moreno, W. Morris, M.G. Alvarez, G.S. Duffo, Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. Effect of carbonation and chloride content, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2681-2699.

- [113] E.C. Paredes, A. Bautista, S.M. Álvarez, F. Velasco, Influence of the forming process of corrugated stainless steels on their corrosion behaviour in simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 58 (2012) 52-61.
- [114] J. Román, R. Vera, M. Bagnara, A.M. Carvajal, W. Aperador, Effect of chloride ions on the corrosion of galvanized steel embedded in concrete prepared with cements of different composition, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 580-592.
- [115] Disponible en: <https://bit.ly/2NDCQQM>. Fecha de acceso: 14/04/2018.
- [116] I. Odnevall, M. Westdahl, Zinc chlorohydroxosulfates: Newly-discovered corrosion products on zinc. Structure determination of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and x-ray study of $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1231-1242.
- [117] C. Cachet, R. Wiart, The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: Impedance measurements and electrode morphology, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 235-246.
- [118] C. Cachet, R. Wiart, Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 103-114.
- [119] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 509-518.
- [120] C. Deslouis, M. Duprat, C. Tournillon, The kinetics of zinc dissolution in aerated sodium sulphate solutions. A measurement of the corrosion rate by impedance techniques, *Corros. Sci.* 29 (1989) 13-30.
- [121] W. Miao, I.S. Cole, A.K. Neufeld, S. Furman, Pitting corrosion of Zn and Zn-Al coated steels in pH 2 to 12 NaCl solutions, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C7-C15.
- [122] D. Thierry, D. Massinon, A. Hugot-Le-Goff, In situ determination of corrosion products formed on painted galvanized steel by raman spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 879-880.
- [123] P. Marcus, J.-M. Herbelin, The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (^{36}Cl radiotracer) methods, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1123-1145.
- [124] M. Ergun, A. Yaşar, Pitting potential and protection potential of carbon steel for chloride ion and the effectiveness of different inhibiting anions, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1137-1142.
- [125] H.C. Man, D.R. Gabe, The study of pitting potentials for some austenitic stainless steels using a potentiodynamic technique, *Corros. Sci.* 21 (1981) 73-721.
- [126] Z. Szklarska-Smialowska, Review of literature on pitting corrosion published since 1960, *Corrosion* 27 (1971) 223-233.

- [127] L. Guan, B. Zhang, X.P. Yong, J.Q. Wang, E.-H. Han, W. Ke, Effects of cyclic stress on the metastable pitting characteristic for 304 stainless steel under potentiostatic polarization, *Corros. Sci.* 93 (2015) 80-89.
- [128] S. Geng, J. Sun, L. Guo, H. Wang, Evolution of microstructure and corrosion behavior in 2205 duplex stainless steel GTA-welding joint, *J. Manuf. Process.* 19 (2015) 32-37.
- [129] N. Bay, Cold pressure welding—The mechanisms governing bonding, *J. Eng. Ind.* 101 (1979) 121-127.
- [130] E. Karadeniz, U. Ozsarac, C. Yildiz, The effect of process parameters on penetration in gas metal arc welding processes, *Mater. Des.* 28 (2007) 649-656.
- [131] J. Verma, R. V. Taiwade, Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments—A review, *J. Manuf. Process.* 25 (2017) 134-152.
- [132] C. Lee, S. Roh, C. Lee, S. Hong, Influence of Si on sigma phase precipitation and pitting corrosion in superaustenitic stainless steel weld metal, *Mater. Chem. Phys.* 207 (2018) 91-97.
- [133] S-H. Jeon, H-J Kim, Y-S Park, Effects of inclusions on the precipitation of chi phases and intergranular corrosion resistance of hyper duplex stainless steel, *Corros. Sci.* 87 (2014) 60-70.
- [134] A.S. Afolabi, Effect of electric arc welding parameters on corrosion behaviour of austenitic stainless steel in chloride medium, *AU J. Tech.* 11 (2008) 171-180.
- [135] F.H. Ley, S.W. Campbell, A.M. Galloway, N.A. McPherson, Effect of shielding gas parameters on weld metal thermal properties in gas metal arc welding, *Weld. J. Res. Suppl.* 80 (2015) 1213-1221.
- [136] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, M.A. Martínez, Corrosion performance of welded stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, *Constr. Building Mater.* 21 (2007) 1267-1276.
- [137] F. Elshawesh, A. Elhoud, Role of heat tint on pitting corrosion of 304 austenitic stainless steel in chloride environment, *European Corrosion Congress. EUROCORR 2004: Long term prediction and modelling of corrosion*, Nice, 12-16 Septiembre 2004, Niza, Francia.
- [138] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, Origins of pitting corrosion, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 39 (2004) 25-30.
- [139] Y. Jiang, T. Sun, J. Li, J. Xu, Evaluation of pitting behavior on solution treated duplex stainless steel UNS31803, *J. Mater. Sci. Techn.* 30 (2014) 179-183.

- [140] X. Zhang, J. Zhao, T. Xi, M.B. Shahzad, C. Yang, K. Yang, Dissolution and repair of passive film on Cu-bearing 304L stainless steels immersed in H₂SO₄ solution, *J. Mater. Sci. Techn.* (2018) *in press*.
- [141] S.M. Alvarez, A. Bautista, F. Velasco, Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steel in simulated concrete pore solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1748-1755.
- [142] E.C. Paredes, A. Bautista, S.M. Alvarez, F. Velasco, Influence of the forming process of corrugated stainless steels on their corrosion behaviour in simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 58 (2012) 52-61.
- [143] A. Bautista, S.M. Alvarez, F. Velasco, Selective corrosion of duplex stainless steel bars in acid. Part II: Effect of the surface stain and numerical analysis, *Mater. Corros.* 66 (2015) 357-365.
- [144] D. Toboła, W. Brostow, K. Czechowski, P. Rusek, Improvement of wear resistance of some cold working tool steels, *Wear* 382-383 (2017) 29-39.
- [145] J. Li, Y. Yang, Y. Ren, J. Dong, K. Yang, Effect of cold deformation on corrosion fatigue behavior of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel for coronary stent application, *J. Mater. Sci. Techn.* 34 (2018) 660-665.
- [146] O. Söderberg, X.W. Liu, P.G. Yokovenko, K. Ullako, V.K. Lindroos, Corrosion behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory steels trained by cold rolling, *Mater. Sci. Eng. A* 273-275 (1999) 543-548.
- [147] M. Talha, C.K. Bekera, O.P. Sinha, In-vitro long term and electrochemical corrosion resistance of cold deformed nitrogen containing austenitic stainless steel in simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C* 40 (2014) 455-466.
- [148] A. Barbucci, G. Cerisola, P.L. Carbot, Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B534-B542.
- [149] A. Kurc, M. Kciuk, M. Basiaga, Influence of cold rolling on the corrosion resistance of austenitic steel, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 38 (2010) 154-162.
- [150] H. Luo, X. Wang, C. Dong, K. Xiao, X. Li, Effect of cold deformation on the corrosion behaviour of UNS S31803 duplex stainless steel in simulated concrete pore solution, *Corros. Sci.* 124 (2017) 178-192.
- [151] U.K. Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R.K. Dayal, H.S. Khatak, B. Raj, On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2183-2198.

- [152] A.H. Ramirez, C.H. Ramirez, I. Costa, Cold rolling effect on the microstructure and pitting resistance of NBR ISO 5832-1 austenitic stainless Steel, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12801-12815.
- [153] B.R. Kumar, R. Singh, B. Mahato, P.K. De, N.R. Bandyopadhyay, DK. Bhattacharya, Effect of the texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel, *Mater. Charact.* 54 (2005) 141-147.
- [154] B.R. Kumar, B. Mahato, R. Singh, Influence of Cold-worked structure on electrochemical properties of austenitic stainless steel, *Metall. Mater. Trans. A*, 38 (2007) 2085-2094.
- [155] Y. Fu, X. Wu, E. Han, W. Ke, K. Yang, Z. Jiang, Influence of cold work on pitting corrosion behavior of a high nitrogen stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C455-C463.
- [156] J. Biehler, H. Hoche, M. Oechsner, Nitriding behavior and corrosion properties of AISI 304L and 316L austenitic stainless steel with deformation-induced martensite, *Surf. Coat. Technol.* 324 (2017) 121-128.
- [157] S.M. Alvarez, A. Bautista, F. Velasco, Influence of strain-induced martensite in the anodic dissolution of austenitic stainless steels in acid medium, *Corros. Sci.* 59 (2013) 130-138.
- [158] B. Mazza, P. Pedefferri, D. Sinigaglia, A. Cigada, G.A. Mondora, G. Re, G. Taccani, D. Wegner, pitting resistance of cold-worked commercial austenitic stainless steels in solution simulating seawater, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2075-2081.
- [159] H. Mirzadeh, A. Najafizadeh, Correlation between processing parameters and strain-induced martensitic transformation in cold worked AISI 301 stainless steel. *Mater. Charact.* 59 (2008) 1650-1654.
- [160] A. Momeni, S.M. Abbasi, Repetitive thermomechanical processing towards ultra fine grain structure in 301, 304 and 304L stainless steels, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 338-343.
- [161] A. Das, S. Tarafder, P.C. Chakraborti, Estimation of deformation induced martensite in austenitic stainless steels, *Mater. Sci. Eng. A* 529 (2011) 9-20.
- [162] D.W. Shoesmith, Assessing the corrosion performance of high-level nuclear waste containers, *Corrosion* 62 (2005) 703-722.
- [163] J.F. Kircher, R.E. Bowman (ed), *Effects of radiation on materials and components*, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, USA, 1964, Cap. 1, p. 11-12.
- [164] E.P. Wigner, theoretical physics in the metallurgical laboratory of Chicago, *J. Appl. Phys.* 17 (1946) 857-863.

- [165] V.V. Penkovskii, Effect of radiation on metals and other high-melting materials, Elsevier, Holanda, 1964, Cap. 1, p. 5.
- [166] P. Deng, Q. Peng, E-H. Han, W. Ke, C. Sun, Z. Jiao, Effect of irradiation on corrosion of 304 nuclear grade stainless steel in simulated PWR primary water, *Corros. Sci.* 127 (2017) 91-100.
- [167] E. Chajduk, A. Bojanowska-Czjka, Corrosion mitigation in coolant systems in nuclear power plants, *Progr. Nucl. Energ.* 88 (2016) 1-9.
- [168] J. Gupta, J. Hure, B. Tanguy, L. Laffont, M.-C. Lafont, E. Andrieu, Evaluation of stress corrosion cracking of irradiated 304L stainless steels in PWR environment using heavy ion radiation, *J. Nucl. Mater.* 476 (2016) 82-92.
- [169] E. Hug, R. Prasath Babu, I. Monnet, A. Etienne, F. Moisy, V. Pralong, N. Enikeev, M. Abramova, X. Sauvage, B. Radiguet, Impact of nanostructuration on the corrosion resistance and hardness of irradiated 316 austenitic stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 1026-1035.
- [170] C. Pokor, Y. Brechet, P. Dubuisson, J.P. Massoud, A. Barbu, Irradiation damage in 304 and 316 stainless steel: experimental investigation and modeling. Part I. Evolution of microstructure, *J. Nucl. Mater.* 326 (2004) 19-29.
- [171] M.D. McMurtrey, B. Cui, I Roberson, D. Farkas, G.S. Was. Mechanism of dislocation channel-induced irradiation assisted stress corrosion cracking initiation in austenitic stainless steel. *Curr. Opin. Solid St. M.* 19 (2015) 305-315.
- [172] M. Wang, S. Perrin, C. Corbel, D. Féron, Electrochemical behavior of 316L stainless steel exposed to representative chemistry in pressurized water reactors under proton radiation, *J. Electroanal. Chem.* 737 (2015) 141-149.
- [173] M. Urquidi-Macdonald, H. Pitt, D.D. Macdonald, The impact of the radiolytic yield on the calculated ECP in PWR primary coolant circuits, *J. Nucl. Mater.* 362 (2007) 1-13.
- [174] G. Saji, Radiation-induced electrolytic phenomena with differential radiation cell in water-cooled nuclear reactors, *Nucl. Eng. Des.* 320 (2017) 452-480.
- [175] Y. Miwas, T. Tsukada, S. Jitsukawa, SCC behavior of solid-HIPed and irradiated type 316LN-IG stainless steel in oxygenated or hydrogenated water at 423-603 K, *J. Nucl. Mater.* 367-370 (2007) 1175-1179.
- [176] B.G. Ershov, A.V. Gordeev, A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 928-935.

- [177] K. Daub, X. Zhang, J.J. Noël, C.J. Wren, Effects of γ -radiation versus H_2O_2 on carbon steel corrosion, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2767-2776.
- [178] G.V. Buxton, Q.G. Mulazzani, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of transients from metal ions and metal complexes in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (1995) 1055-1349.
- [179] K.G. Reeves, Y. Kanai, Electronic excitation dynamics in liquid water under proton irradiation, *Sci. Rep.* 7 40379 (2017) 1-8.
- [180] D.W. Shoesmith, F. King, The effects of gamma radiation on the corrosion of candidate materials for the fabrication of nuclear waste packages, Atomic Energy of Canada Ltd, AECL-11999 (1999) p. 1-51.
- [181] K. Daub, X. Zhang, J.J. Noël, J.C. Wren, Gamma-radiation-induced corrosion of carbon steel in neutral and mildly basic water at 150 °C, *Corros. Sci.* 53 (2011) 11-16.
- [182] X. Zhang, W. Xu, D.W. Shoesmith, J.C. Wren, Kinetics of H_2O_2 reaction with oxide films on carbon steel. *Corros. Sci.* 49 (2007) 4553-4567.
- [183] A.Y. Musa, J.C. Wren, Combined effect of gamma-radiation and pH on corrosion of Ni–Cr–Fe alloy Inconel 600, *Corros. Sci.* 109, (2016) 1-12.
- [184] Z.Y. Xin, Y.H. Ling, Y.K. Bai, C. Zeng, S. Wang, J.C. Clara, Effect of hydrogen uptake on the electrochemical corrosion of N18 Zircaloy under gamma irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 252-258.
- [185] Q.W. Knapp, J.C. Wren, Film formation on type-316 as a function of the potential: Probing the role of gamma-radiation, *Electrochim. Acta* 80 (2012) 90-99.
- [186] R.S. Glass, G.E. Overturf, R.A. Van Konyenburg, R. Daniel McCright, Gamma radiation effects on corrosion – I. Electrochemical mechanism for the aqueous corrosion process of austenitic stainless steels relevant to nuclear waste disposal in tuff, *Corros. Sci.* 26 (1986) 577-590.
- [187] G.P. Marsh, K.J. Taylor, G. Bryan, S.E. Worthington, The influence of radiation on the corrosion of stainless steels, *Corros. Sci.* 26 (1986) 971-982.
- [188] Y. Sano, H. Ambai, M. Takeuchi, S. Lijima, N. Uchida, Effect of chloride ion on corrosion behaviour of SUS316L-grade stainless steel in nitric acid solutions containing seawater components under γ -irradiation, *J. Nucl. Mater.* 493 (2017) 200-206.

- [189] S.S. Raiman, D.M. Bartels, G.S. Was, Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high-temperature water, *J. Nucl. Mater.* 493 (2017) 40-52.
- [190] S.S. Raiman, G.S. Was, Accelerated corrosion and oxide dissolution in 316L stainless steel irradiated in situ in high temperature water, *J. Nucl. Mater.* 493 (2017) 207-218.
- [191] T. Sakuragi, S. Yoshida, O. Kato, T. Tateishi, Study of stainless steel corrosion by hydrogen measurement under deoxygenated low-temperature basic repository conditions, *Progr. Nucl. Energ.* 87 (2016) 26-31.
- [192] T. Standish, J. Chen, R. Jacklin, P. Jakupi, S. Ramamurthy, S. Zagidulin, P. Keech, D. Shoesmith, Corrosion of copper-coated steel high level nuclear waste containers under permanent disposal conditions, *Electrochim. Acta* 211 (2016) 331-342.
- [193] P. Gómez, Conferencia sobre el almacenamiento de los residuos radiactivos que se generan en España y los proyectos de construcción de almacenes para residuos de alta actividad. June 13rd 2014, Universidad Popular de Tres Cantos, Madrid, España. Disponible en: <https://bit.ly/2x3XJKJ>. [Fecha acceso: 10/08/2018].
- [194] H. Takeda, M. Wataru, K. Shirai, T. Saegusa. Heat removal verification tests using concrete casks under normal condition, *Nucl. Eng. Des.* 238 (2008) 1196-1205.
- [195] Y. Xie, J. Zhang, Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canister: A review, *J. Nucl. Mater.* 466 (2015) 85-93.
- [196] H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norell, L.G. Johansson, Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; effect of chromium oxide hydroxide evaporation, *Oxid. Met.* 54 (2000) 11-26.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

ÍNDICE

CAPÍTULO 2	51
2. Objetivos.....	51

CAPÍTULO 2

2. Objetivos.

Como se ha visto en el capítulo 1, el estudio del comportamiento a corrosión en estructuras y componentes que presentan una geometría compleja y superficies irregulares, resulta una tarea muy difícil empleando un electrolito líquido tradicional. Por lo cual, el objeto de la presente investigación es la optimización de la composición de un electrolito en forma de gel que elimine alguna de las limitaciones que presenta el electrolito líquido y, además, verificar su funcionamiento y versatilidad en situaciones diversas.

La primera parte de la investigación planteada a lo largo de esta tesis doctoral se ha encaminado a desarrollar un electrolito en fase gel que cumpla los siguientes requisitos:

- ✓ Adecuada adaptabilidad y buena mojabilidad sobre superficies metálicas de geometría compleja.
- ✓ Consistencia mecánica, fácil manejabilidad y estabilidad durante la realización de los ensayos electroquímicos y que se mantenga, a ser posible, durante varios días.
- ✓ Conductividad similar a las disoluciones salinas normalmente utilizadas en ensayos de corrosión para no modificar de forma significativa el mecanismo de corrosión.
- ✓ Mínima alteración o modificación composicional de la superficie de los materiales a estudiar al entrar en contacto con el gel, para evaluar de forma más realista las capas de óxidos formadas sobre los mismos.

- ✓ Eliminación de interferencias indeseadas de corrosión en resquicios al delimitar la superficie de estudio en los electrodos de trabajo, especialmente en ensayos que implican polarizaciones anódicas.

La verificación posterior necesaria para comprender el mecanismo de diversos sistemas en contacto con el electrolito gel ha hecho además plantear una serie de objetivos:

- ✓ Realización de estudios electroquímicos que incluyan desde la monitorización con técnicas no destructivas como *OCP*, polarizaciones lineales o *EIS*, hasta ensayos destructivos como curvas de polarización. Además, que permita emplear técnicas de elevada sensibilidad como el ruido electroquímico.
- ✓ Caracterización del comportamiento frente a la corrosión de sistemas diversos, como aceros inoxidable pasivos, aceros inoxidable previamente corroídos, acero al carbono y galvanizado, para profundizar en los posibles cambios en el mecanismo o velocidad de corrosión que implique el empleo del electrolito gel con respecto al electrolito líquido.
- ✓ Verificación de la capacidad del electrolito gel para medir en piezas complejas e identificar zonas que, por el conformado o las condiciones de exposición a las que han sido expuestas durante su vida en servicio, se haya modificado su resistencia a la corrosión.

Por último, se ha planteado la utilización final de estos nuevos electrolitos optimizados para generar avances en el conocimiento de superficies cuyo estudio del comportamiento a corrosión es difícil abordar de forma rigurosa con los sistemas más tradicionales. En este caso, por su interés y potencial innovador se ha planteado estudiar:

- ✓ El efecto que tienen los óxidos formados a alta temperatura en acero inoxidable, así como la exposición simultánea a la radiación γ , centrándose en la caracterización de su resistencia posterior a la corrosión a temperatura ambiente. La previsible menor solubilidad de los óxidos en el gel que en medio acuoso facilitaría este estudio.

- ✓ El efecto que tiene la elevada deformación en frío sobre la resistencia a corrosión de los aceros inoxidable austeníticos. Este tema es confuso en la bibliografía previa y el electrolito gel permitiría realizar los estudios electroquímicos sobre superficies deformadas sin necesidad de modificarlas y conservando las características específicas de la zona más externa de la superficie.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

ÍNDICE

CAPÍTULO 3	55
3 Materiales y procedimiento experimental.....	55
3.1. Materiales y reactivos empleados en la fabricación de los electrolitos gel.....	55
3.2. Materiales metálicos	56
3.3. Preparación de los materiales estudiados para la caracterización metal-electrolito y para las aplicaciones.....	58
3.3.1. Piezas de superficie plana	58
3.3.2. Piezas de acero inoxidable AISI 304 con superficies complejas o irregulares	59
3.3.3. Muestras de acero inoxidable AISI 304 oxidadas e irradiadas.....	62
3.3.4. Piezas de acero inoxidable AISI 304 altamente deformadas en frío.....	65
3.4. Procedimiento experimental.	66
3.5. Preparación de los electrolitos gel	68
3.6. Técnicas de caracterización aplicadas al electrolito gel.....	69
3.7. Técnicas de caracterización aplicadas a los sustratos metálicos.....	74
3.8. Ensayos electroquímicos de los sistemas metal-electrolito.....	78
3.9. Bibliografía	85

CAPÍTULO 3

3 Materiales y procedimiento experimental.

En este capítulo se ha realizado una descripción de los materiales utilizados con sus principales características y propiedades. Además, se detalla el proceso experimental seguido para la preparación de los materiales, ensayos y técnicas de caracterización empleadas durante toda la investigación de esta tesis doctoral.

3.1. Materiales y reactivos empleados en la fabricación de los electrolitos gel.

En la presente tesis doctoral se han estudiado distintos electrolitos gel para la fabricación de un sensor electroquímico en fase gel, el cual será empleado para ensayar el comportamiento a corrosión de diversos metales y superficies de geometría compleja.

Las características de cada uno de los componentes empleados en la preparación de los electrolitos gel son:

- Agar técnico CULTIMED suministrado por Panreac y cuyas especificaciones son: resistencia del gel al 1,5% (método Nikan) 700-1100 g/cm².
- Glicerol suministrado por Panreac con un 99% de riqueza y $\rho = 1,257-1,261$ g/cm³.
- NaCl y/o KClO₄ ambos, también suministrados por Panreac, poseen una riqueza $\geq 99,99\%$: La solubilidad en agua del NaCl es 359 g/L, mientras que la del KClO₄ es de 17 g/L.

Cada uno de los componentes que forman parte del electrolito gel, ofrecen una serie de características. El agar aporta la consistencia de gel al sensor, pues como se ha explicado en el capítulo 1, tiene la habilidad de formar geles a muy bajas concentraciones ^[1]. Además, se ha utilizado en la fabricación de electrolitos gel para ensayos electroquímicos no destructivos en otros estudios ^[2,3] y posee una fase iónica que contribuye a la conductividad. El glicerol se ha utilizado como plastificante para mejorar la adaptabilidad del gel a superficies irregulares y

complejas, debido a que es uno de los plastificantes más empleados para incrementar las propiedades mecánicas de geles de agar en otras aplicaciones también descritas anteriormente en el capítulo 1 ^[4,5]. El NaCl se emplea comúnmente como agente despasivante para realizar estudios de corrosión ^[6-8] y además, contribuye a mejorar la conductividad iónica de los electrolitos gel ^[9], mientras que el KClO₄ es una sal no corrosiva usada también en geles de agar ^[10], que sin aportar agresividad al medio mejora su conductividad.

Con el objetivo de obtener un electrolito en fase gel con las características deseadas en cuanto a propiedades mecánicas, conductividad iónica y demás propiedades antes mencionadas, es necesario determinar la concentración óptima y realizar un estudio exhaustivo para comprobar si los resultados son comparables con los obtenidos empleando el electrolito líquido tradicional. Con este fin, durante el transcurso de la investigación llevada a cabo, se han estudiado y descartado varias composiciones. Las concentraciones de agar se variaron entre el 2,5% hasta 0,5% en peso, la concentración de partida (2,5%), se eligió a partir de trabajos previos realizados en una investigación sobre la conservación del patrimonio cultural, donde el agar se empleó como gelificante en electrolitos gel para medidas electroquímicas sobre superficies cuya adaptabilidad no requiere el uso de plastificantes ^[2]. En la presente investigación, el contenido en glicerol se varió desde un 0% hasta el 70% en peso. Por último, el contenido de las sales fue de un 0,5 % en peso de NaCl y/o un 1% en peso de KClO₄, concentraciones que se determinaron óptimas para los estudios electroquímicos. La concentración de NaCl se fijó teniendo en cuenta la agresividad respecto al medio corrosivo deseada, mientras que la concentración de KClO₄ está limitada por su solubilidad en los geles.

3.2. Materiales metálicos.

Los materiales metálicos empleados para la caracterización del electrolito gel y los estudios de corrosión fueron: acero inoxidable AISI 304/ EN 1.4301, con dos espesores diferentes, pero composición química muy similar, acero al carbono y acero galvanizado. Las composiciones del acero inoxidable y del acero al carbono se recogen en las **Tablas 3.1** y **3.2**. El acero galvanizado a través del proceso de galvanizado en caliente y contiene una capa de Zn puro cuyo espesor se encuentra alrededor de $16,7 \pm 1 \mu\text{m}$, en la **Figura 3.1** se muestra el corte

transversal donde se puede observar el recubrimiento de Zn. La composición química de los materiales mencionados se midió por fluorescencia de rayos X, empleando un equipo XEPOS de la marca SPECTRO (AMETEK Materials Analysis Division) con un tubo de rayos X de 50 W con ventana de Pd y un detector de silicio.

Tabla 3.1. Composición química (% en peso) del acero inoxidable AISI 304.

Espesor	Si	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	C	S	N	Fe
Chapa (2 mm)	0,30	0,007	18,66	1,82	0,31	8,06	0,24	0,12	0,19	0,04	0,005	0,05	Bal.
Lámina (0,05 mm)	0,07	0,01	18,96	1,63	0,24	9,96	0,11	0,02	0,30	0,06	0,004	0,07	Bal.

Tabla 3.2. Composición química (% en peso) del acero al carbono.

Elemento	C	S	P	Mn	Fe
%	0,04	0,008	0,012	0,111	Bal.

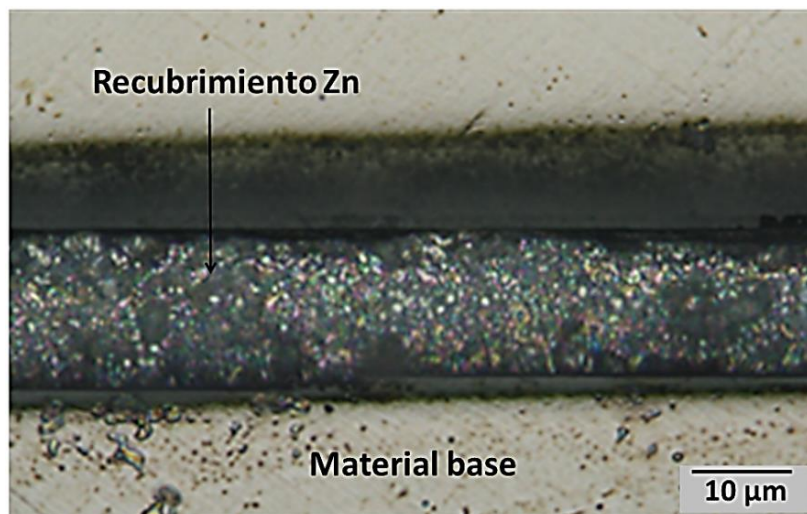


Figura 3.1. Corte transversal del acero galvanizado con un recubrimiento puro de Zn.

3.3. Preparación de los materiales estudiados para la caracterización metal-electrolito y para las aplicaciones.

3.3.1. Piezas de superficie plana.

Para obtener información sobre la composición más adecuada del electrolito gel para realizar medidas electroquímicas se caracterizó el sistema metal-electrolito. Para ello se emplearon probetas planas del acero inoxidable AISI 304 cuya composición se muestra en las **Tabla 3.1** (chapa). La preparación de las probetas antes de los ensayos electroquímicos consistió en desbastar las mismas con una lija hasta grado #600, posteriormente se limpiaron en un baño de ultrasonidos con etanol y seguidamente se secaron con aire caliente.

Una vez determinada la composición óptima se estudió el comportamiento del gel durante la realización de medidas electroquímicas en probetas del mismo acero inoxidable (**Tabla 3.1** chapa) previamente expuestas a condiciones agresivas que habían podido degradar su comportamiento frente a la corrosión. Para ello se originaron picaduras en algunas de las probetas y otras se oxidaron a alta temperatura, una imagen de las mismas se muestra en la **Figura 3.2** y el método de preparación se describe a continuación:

Probetas con picaduras: Se preparó una disolución de 100 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900 ml H_2O en la cual se introdujeron las chapas de acero inoxidable (**Tabla 3.1**) según el procedimiento descrito en el método A de la norma ASTM G48 ^[11], seguidamente se dejaron 72 h a temperatura ambiente y luego se volvieron a sumergir en la disolución durante 2 h más a una temperatura que osciló entre 50-55 °C. Posteriormente se lavaron con abundante agua, etanol y se secaron con aire caliente.

Probetas oxidadas: Las probetas descritas en la **Tabla 3.1** (chapa), se introdujeron en un horno a una temperatura de 900 °C durante 10 min y a continuación se dejaron enfriar al aire.

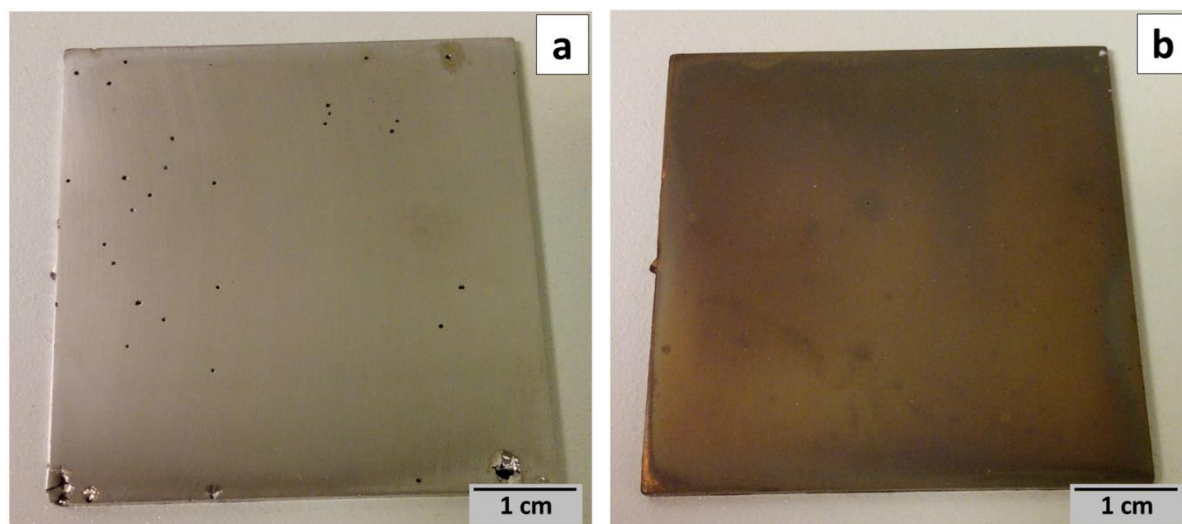


Figura 3.2. Imagen de las probetas planas de acero inoxidable AISI 304: (a) Con picaduras; (b) Oxidadas a alta temperatura.

Además, como se indicó anteriormente, los geles también se ensayaron sobre el acero al carbono (**Tabla 3.2**) y el acero galvanizado (**Figura 3.1**) con el objetivo de comprobar la versatilidad del electrolito gel para estudiar además materiales activos, los cuales presentan un comportamiento electroquímico diferente al del acero inoxidable. Las probetas de acero al carbono se limpiaron con alcohol en un baño de ultrasonidos durante 5 min y posteriormente se secaron con aire caliente; mientras que las de acero galvanizado se sumergieron en una disolución de HNO_3 (0,6% en peso) durante 10 s, seguidamente se limpiaron con abundante agua, se introdujeron en un baño de ultrasonidos durante 5 min con etanol y se secaron con aire caliente, siguiendo la metodología descrita en la bibliografía ^[12].

3.3.2. Piezas de acero inoxidable AISI 304 con superficies complejas o irregulares.

Una vez determinada la concentración óptima en función de la aplicación final a través de medidas electroquímicas sobre superficies planas, se utilizaron piezas con superficies irregulares para validar la versatilidad de los electrolitos gel desarrollados en esta tesis doctoral. Una de las piezas se obtuvo de componentes que habían fallado en servicio y otras piezas se conformaron específicamente para la realización de estos ensayos. Las piezas y las geometrías se eligieron con el objetivo de que ofrecieran áreas de difícil acceso, especialmente susceptibles a la corrosión. Además, se requerían superficies donde las medidas con electrolitos líquidos tradicionales serían muy complejas y en otras ocasiones imposibles.

La primera pieza de geometría compleja empleada se muestra en la **Figura 3.3**, esta es una pieza conformada a partir de la unión de dos chapas de 50x50 mm del acero inoxidable AISI 304 (**Tabla 3.1**), empleando una soldadura por arco y un electrodo de relleno de acero 316L. La superposición de las hojas fue de alrededor de 1,5 cm. El resquicio formado entre las láminas fue de aproximadamente 10 μm (**Figura 3.3-b**), según se determinó tras estudios microestructurales llevados a cabo después de la fabricación de la muestra. En la **Figura 3.3 a** y **c** se observan las diferentes zonas a evaluar: 1) el material base (antes de soldar) denominado como “Base-1”, 2) el resquicio creado dentro de las dos piezas denominado “Resquicio-1” y 3) la “Soldadura-1”.

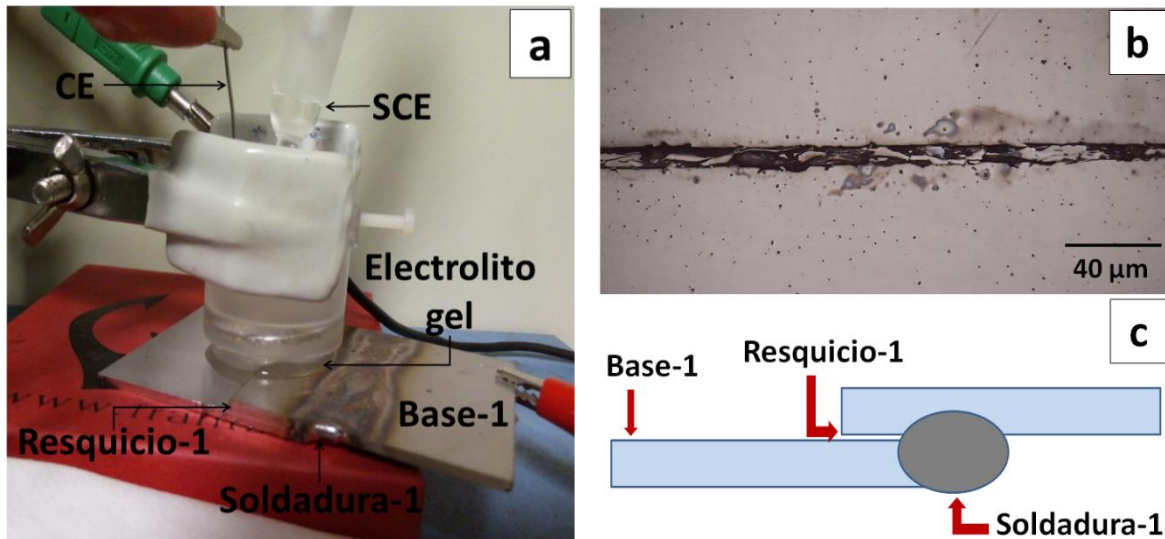


Figura 3.3. Pieza de acero inoxidable soldada en el laboratorio: (a) Celda electroquímica empleada con electrolito gel; (b) Resquicio formado entre las dos piezas soldadas y (c) Diagrama de la pieza soldada con las regiones estudiadas identificadas.

La utilidad y sensibilidad del electrolito gel también se verificó en otra pieza de acero inoxidable AISI 304 que había fallado en servicio, procedente de un camión cisterna que transportaba diversos productos, como grasas alimenticias, líquidos corrosivos, etc. Una foto de la pieza y las zonas estudiadas se muestra en la **Figura 3.4**.

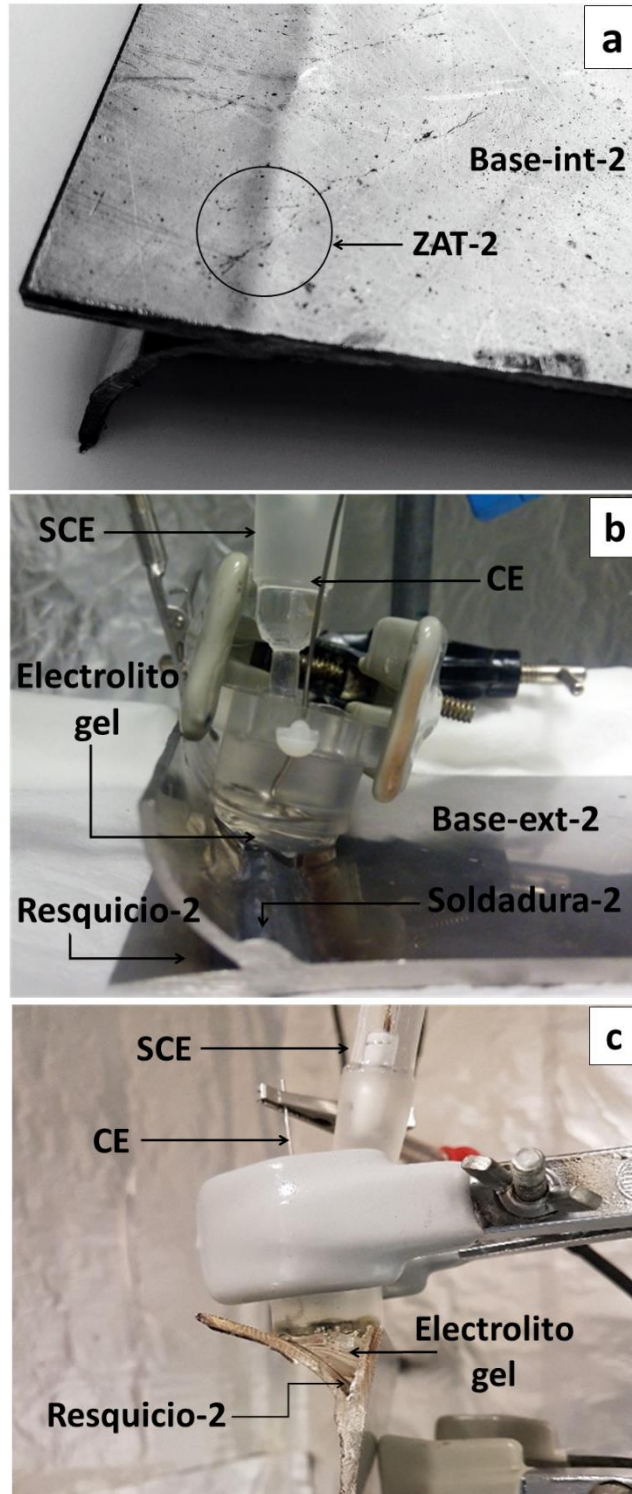


Figura 3.4. Superficies estudiadas de la pieza de acero inoxidable tomada del tanque cisterna: (a) Superficie interior con grietas y picaduras que aparecieron durante su vida en servicio; (b) Adaptabilidad del electrolito gel sobre la soldadura en la superficie exterior de la pieza; (c) Adaptabilidad del electrolito gel en el resquicio.

Los defectos encontrados en la pieza (**Figura 3.4**) eran picaduras en la superficie interna y grietas que habían progresado de las picaduras como consecuencia de las tensiones residuales

generadas en el proceso de soldadura. Se seleccionaron cinco regiones diferentes de la misma: 1) metal base, denominado como “Base-ext-2” medido en la superficie exterior, 2) región con picaduras en la superficie interior y fuera de la ZAT, denominada como “Base-int-2”, 3) región agrietada y con picaduras encima de la ZAT-2 en la superficie interna de la cisterna, denominada como ZAT-2, 4) el resquicio formado por la unión entre las piezas soldadas, denominado como “Resquicio-2” y por último, 5) la soldadura que se encuentra en la superficie exterior de la cisterna, denominada como “Soldadura-2”.

3.3.3. Muestras de acero inoxidable AISI 304 oxidadas e irradiadas.

Para profundizar en la versatilidad del electrolito gel y conocer el efecto de la radiación y en la capacidad protectora de los óxidos cuando el acero inoxidable se expone a ella, se prepararon muestras de 70 mm de longitud de acero inoxidable de 0,05 mm de espesor. Las mismas se limpiaron con etanol y se soldaron por puntos, con el objetivo de darle una forma cilíndrica y acoplarlas a un dispositivo de calentamiento como el que se muestra en la **Figura 3.5**. El dispositivo al cual se acoplaron las muestras está fabricado con un material cerámico y una resistencia de calentamiento de 2000 W, que permite alcanzar una temperatura estable de hasta 450 °C. El control de la temperatura se llevó a cabo con un controlador de potencia estándar, retroalimentado por la señal del termopar situado como se indica también en la **Figura 3.5**.

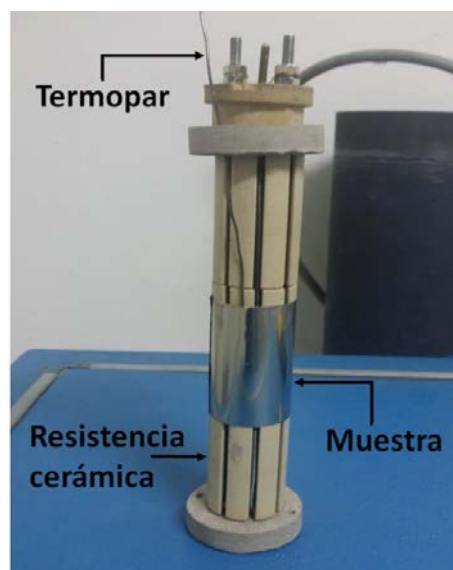


Figura 3.5. Imagen del dispositivo empleado para oxidar las muestras.

Para verificar el posible efecto de la radiación γ mientras los óxidos se formaban en el proceso de oxidación, algunas muestras se expusieron a la radiación al mismo tiempo que se mantenían expuestas a alta temperatura. La radiación γ se llevó a cabo en una piscina de irradiación, la cual puede manejar una actividad máxima de unos 100.000 Ci de cobalto 60. En la **Figura 3.6-a** se muestra una imagen de la piscina (Náyade) tomada desde arriba y en el fondo se puede observar la posición de las fuentes. Para evitar el contacto de la muestra con la atmósfera húmeda, el dispositivo de calentamiento se colocó en un recipiente impermeable, conectado por cables también impermeabilizados. En la **Figura 3.6-b** se puede ver un esquema de los contenedores usados, colocados en el fondo de la piscina durante los procesos de oxidación/irradiación. El contenedor a prueba de agua está rodeado por un porta-fuentes cuya misión es hacer de soporte y asegurar que la dosis recibida por la probeta tenga la mayor homogeneidad posible durante la exposición.

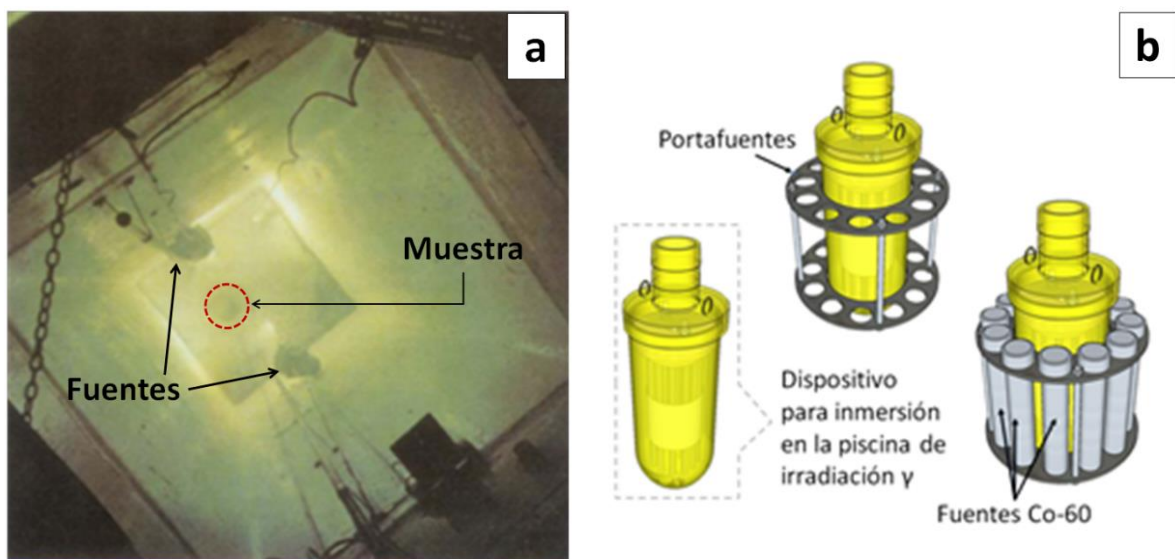


Figura 3.6. Dispositivos empleados para irradiar las probetas de acero inoxidable AISI 304: (a) Piscina de irradiación; (b) Imagen del dispositivo sumergido dentro de la piscina para irradiar las muestras

Las muestras de acero inoxidable se oxidaron en aire a 350 °C durante 3 tiempos diferentes: 300, 675 y 1000 h, sin irradiación y con irradiación. La temperatura estudiada es algo mayor que la temperatura del combustible en los almacenes, que generalmente está entre 200-300 °C [13,14], con el objetivo de acelerar los procesos de oxidación y permitir la obtención de resultados en tiempos razonables. Incluso podría relacionarse con el comportamiento de reactores primarios que trabajan en ese intervalo de temperaturas, pero en ausencia de agua.

Las muestras que no recibieron dosis de irradiación durante la oxidación se nombraron 300h-0Gy, 675h-0Gy y 1000h-0Gy, mientras que las muestras que fueron oxidadas e irradiadas al mismo tiempo recibieron diferentes dosis de radiación, las cuales se describen a continuación: las muestras oxidadas 300 h recibieron una dosis de 1,4 MGy (300h-1,4MGy), las muestras oxidadas 675 h recibieron una dosis de 35,4 MGy (675h-35,4MGy) y las muestras oxidadas 980 h recibieron una dosis de 4,7 MGy (1000h-4,7MGy). Además, muestras del acero inoxidable AISI 304 tal como se recibe del suministrador (**Tabla 3.1**, lámina), sin oxidación ni irradiación se incluyeron en el estudio para utilizar como referencia. En la **Tabla 3.3** se puede encontrar un resumen con la nomenclatura y las condiciones de ensayo de las muestras.

Tabla 3.3. Nomenclatura utilizada para definir las condiciones de ensayo de las muestras irradiadas.

Nomenclatura muestras	Tiempo exposición (h)	Dosis irradiación (MGy)
Base	0	0
300h - 0Gy	300	0
675h - 0Gy	675	0
1000h - 0Gy	900	0
300h - 1,4MGy	300	1,4
675h - 35,4MGy	675	35,4
1000h - 4,7MGy	1000	4,7

En la **Figura 3.7-a** se incluye una imagen que muestra el aspecto de una de las probetas después de estar expuesta a la oxidación a alta temperatura y a la radiación γ , identificada como 1000h - 4,7MGy. En la **Figura 3.7-b** se incluye la celda portátil y además, se observa el montaje experimental empleado durante la realización de las medidas electroquímicas para mantener la forma de las muestras y evitar así, la introducción de otros factores que puedan modificar el comportamiento a corrosión de las mismas.

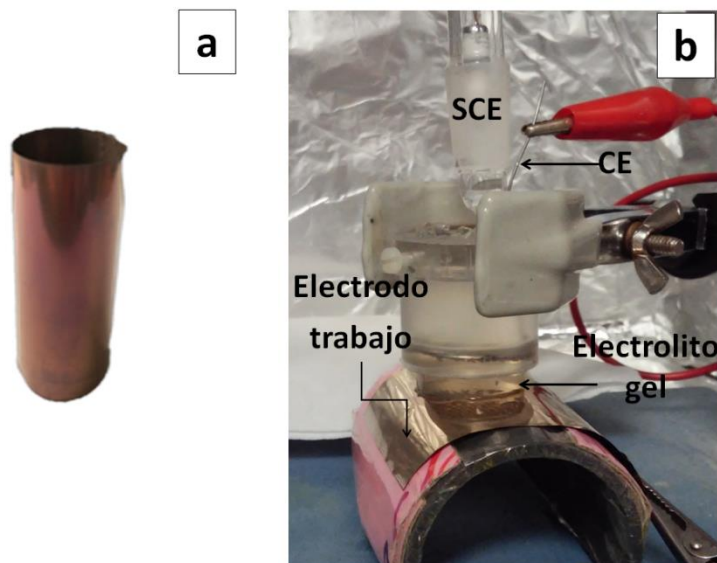


Figura 3.7. Probetas irradiadas: (a) Imagen de la lámina de acero inoxidable AISI 304 después de ser irradiada (1000h - 4,7MGy); (b) Celda portátil con electrolito gel sobre la probeta de acero inoxidable AISI 304 irradiada.

3.3.4. Piezas de acero inoxidable AISI 304 altamente deformadas en frío.

Otra de las aplicaciones que se utilizó para validar el electrolito gel fueron piezas altamente deformadas en frío. Diversas chapas de acero inoxidable descrito en la **Tabla 3.1** con un espesor de 2 mm se deformaron empleando una máquina laminadora unidireccional de múltiples pasadas. Las probetas se laminaron a temperatura ambiente, enfriando las muestras entre cada pasada. La reducción fue de aproximadamente un 1,5% del espesor en cada etapa. Para el estudio, se consideraron tres grados diferentes de deformación en frío, el de las muestras en estado de recepción (0% de reducción) y con reducciones del 35% y del 65% del espesor inicial. Las muestras se identificaron posteriormente en función de la cantidad de martensita determinada por la caracterización magnética de cada material. Una foto de las probetas y la celda empleada para el estudio del comportamiento electroquímico de las mismas, se muestra en la **Figura 3.8**.

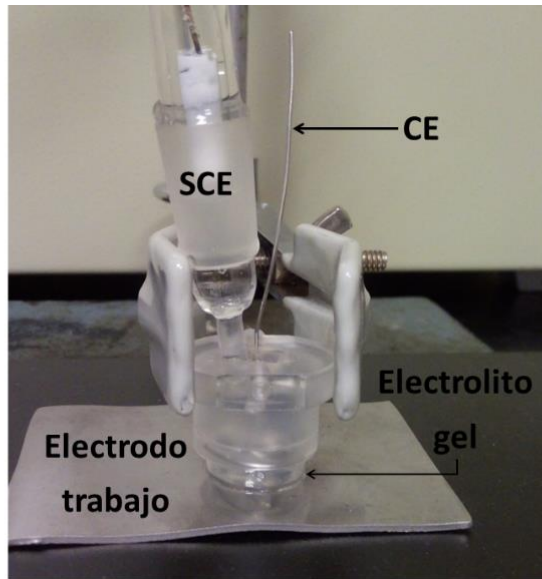


Figura 3.8. Celda portátil con electrolito gel sobre una pieza altamente deformada en frío.

3.4. Procedimiento experimental.

A continuación, en la **Figura 3.9**, se detalla un esquema general del procedimiento experimental seguido en esta investigación, la cual se ha dividido en dos partes fundamentales. La primera parte corresponde a la optimización de la composición de electrolitos gel para realizar estudios del comportamiento a corrosión de diferentes metales y geometrías con ángulos complejos. En segundo lugar, se encuentra la validación del mismo mediante el estudio de diferentes aplicaciones de especial interés industrial y relevancia científica.

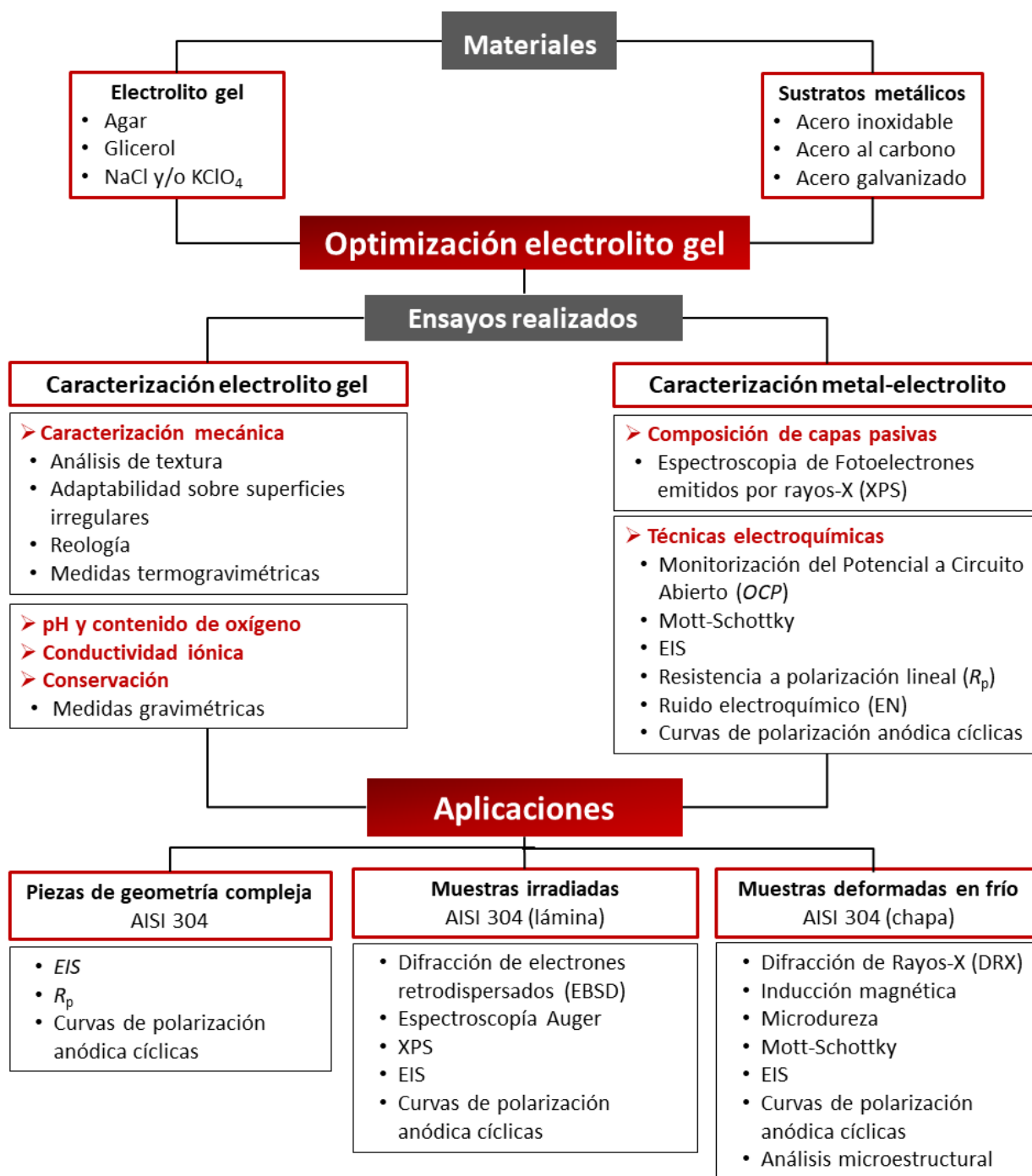


Figura 3.9. Esquema general del procedimiento experimental seguido en la investigación.

3.5. Preparación de los electrolitos gel.

El método de preparación del electrolito consiste en seleccionar la concentración de cada uno de los componentes empleados en la fabricación del electrolito gel para el estudio y añadirlos a un matraz, el cual se calienta hasta alcanzar 90 °C. La temperatura durante esta etapa se mantiene constante empleando un baño de silicona situado sobre una placa calefactora, como se muestra en la **Figura 3.10-a**. La mezcla se mantiene en agitación constante para asegurar una composición homogénea durante 20 min. Posteriormente, la disolución se deja enfriar durante 30 min hasta alcanzar aproximadamente 40 °C. Pasado este tiempo, se vierte en la celda electroquímica o en moldes cilíndricos de dimensiones similares, según la técnica de caracterización o del ensayo a realizar. Seguidamente, se deja curar en un ambiente controlado a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 80%. Se emplearon dos tamaños de celda, variando el diámetro y obteniéndose unas áreas de exposición sobre el electrodo de trabajo de 2 cm² y 5 cm² aproximadamente. El uso de una u otra dependía del tamaño y la geometría de la superficie a estudiar.

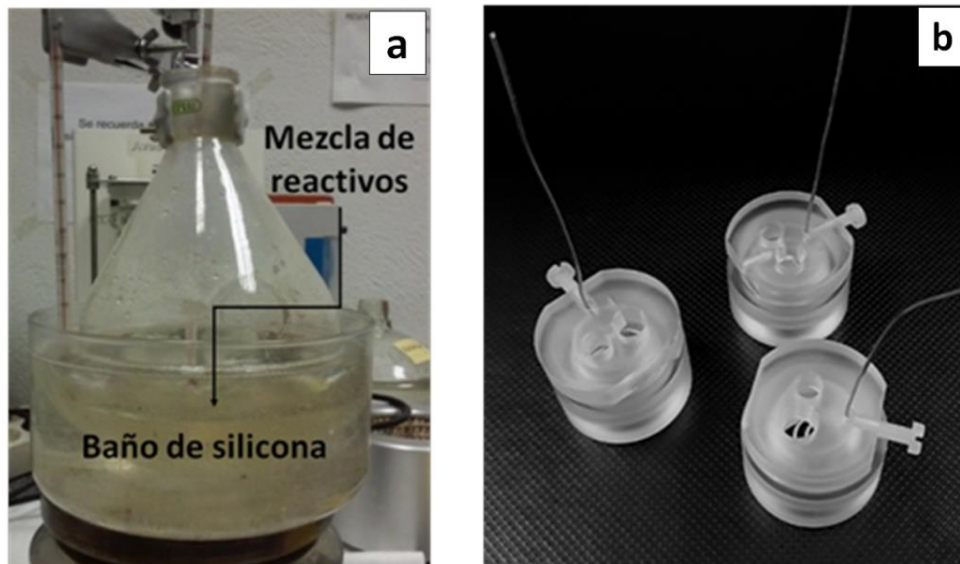


Figura 3.10. Preparación de los electrolitos gel: (a) Calentamiento y mezcla de los reactivos; (b) Celda electroquímica donde se vierte el electrolito gel en estado líquido y se dejan curar.

3.6. Técnicas de caracterización aplicadas al electrolito gel.

Con el fin de optimizar la composición del electrolito, se estudiaron diferentes concentraciones de cada uno de sus componentes y se realizaron ensayos de caracterización de las propiedades más relevantes de los geles obtenidos, teniendo en cuenta la aplicación final prevista. A continuación, se detallan cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de los electrolitos gel.

1. Análisis de textura. Para conocer las propiedades mecánicas de los geles estudiados, se realizaron ensayos de compresión después de 1 y 24 h de curado. Las muestras de gel empleadas para los ensayos eran cilíndricas, y se cortaron con una altura y diámetro de 10 mm y 22 mm, respectivamente tal y como se observa en la **Figura 3.11-a**. Para la realizar el ensayo se empleó un analizador de textura Stable Micro Systems Ltd. con una sonda de aluminio cilíndrica de 40 mm de diámetro, la cual se muestra en la **Figura 3.11-b**.

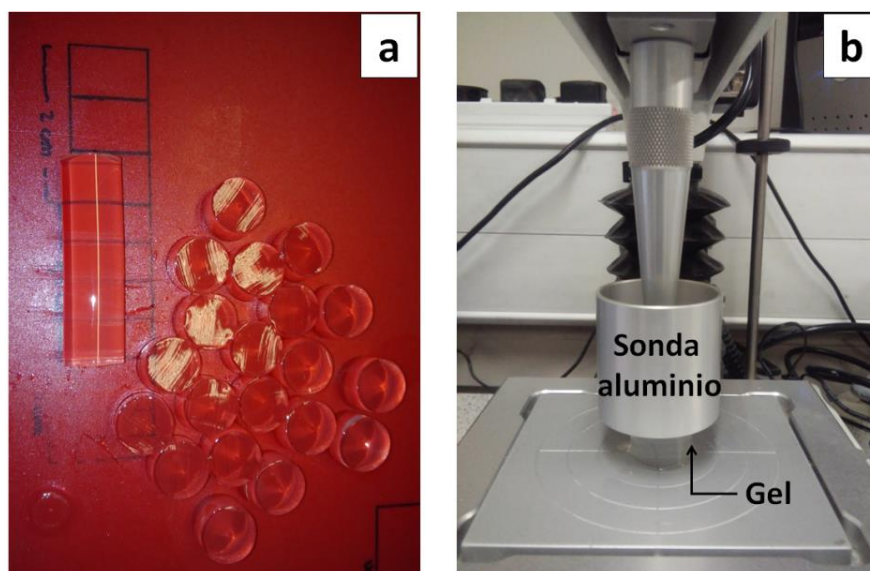


Figura 3.11. Ensayo de textura: (a) Probetas cilíndricas para realizar el análisis de textura; (b) Analizador de textura.

Las curvas de tensión-deformación se obtuvieron a una temperatura de 20 ± 2 °C empleando una velocidad de compresión de 1 mm/min. Para asegurar la reproducibilidad de los ensayos, se realizaron ocho medidas para cada condición estudiada. La tensión verdadera (σ_T) y el módulo

de Young se calcularon usando las ecuaciones descritas en la bibliografía ^[15,16] y que se muestran a continuación.

$$\sigma_E = F/A_0 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$\epsilon_E = (h - H_0)/H_0 \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\epsilon_H = \ln(1 + \epsilon_E) \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$\sigma_T = \sigma_E(1 + \epsilon_E) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde H_0 y A_0 son la altura inicial y el área de la sección transversal, h y F son la altura y la fuerza de compresión aplicada, ϵ_E y ϵ_H son la deformación ingenieril y la verdadera o de Hencky respectivamente, σ_E y σ_T son la tensión ingenieril y la tensión verdadera, respectivamente. El módulo de Young se calculó a partir de la pendiente obtenida en la parte inicial de la curva σ_T vs ϵ_H , donde la deformación estaba por debajo de 0,05% ^[15,16]. Además, en las curvas σ_T vs ϵ_H , se determinó la σ_u y ϵ_u , identificados respectivamente como la tensión máxima y la deformación verdadera en el punto de tensión máxima (antes de la rotura de la muestra).

2. Medidas reológicas. Para estudiar la influencia de la temperatura durante la fabricación de los geles sobre sus propiedades mecánicas, se estudió el efecto de la velocidad de enfriamiento en las propiedades viscoelásticas de los mismos. Para ello, el módulo y la viscosidad durante la fabricación de los geles se midieron para una concentración de agar de 0,5%, concentraciones de glicerol del 30, 50 y 70% y 0,5% de NaCl, todas en peso. Estas composiciones se seleccionaron a partir de los resultados obtenidos de los análisis de textura, con el objetivo de determinar la influencia de la concentración de glicerol en el proceso de gelificación de los electrolitos. Las medidas oscilatorias de frecuencia única se realizaron con un reómetro Kinexus (Malvern Instruments Ltd) con geometría de placa paralela dentada de 60 mm de diámetro. Los perfiles de gelificación se obtuvieron aplicando una rampa de temperatura, empleando velocidades de enfriamiento de 1, 2 y 3 °C/min a una frecuencia de 1 Hz y tensión de 0,5% en un intervalo de 80 a 20 °C. La temperatura de gelificación (T_{gel}) se calculó cuando se observó un cambio brusco en la viscosidad ^[17].

3. Estudio de mojabilidad. Con el objetivo de encontrar la composición del electrolito gel que aportara una buena adaptabilidad sobre la superficie metálica sin roturas, ni resquicios o rebabas, se analizó cómo era el contacto entre el electrolito gel y la superficie metálica en función de su composición química. Las composiciones de los geles estudiados fueron de 1 y 0,5% de agar y entre 0 y 70% de glicerol, ambos porcentajes en peso, después de un tiempo de curado de 1 h. Los porcentajes de agar estudiados se seleccionaron debido al hecho de que los geles con mayor contenido en agar eran muy rígidos para este estudio, y los que contenían menos no permitían obtener electrolitos con suficiente estabilidad dimensional. La mojabilidad se determinó sobre chapas de acero inoxidable AISI 304. Las imágenes se realizaron empleando superficies con diferentes ángulos de 180°, 156° y 107° tal y como se muestran en la **Figura 3.12**.

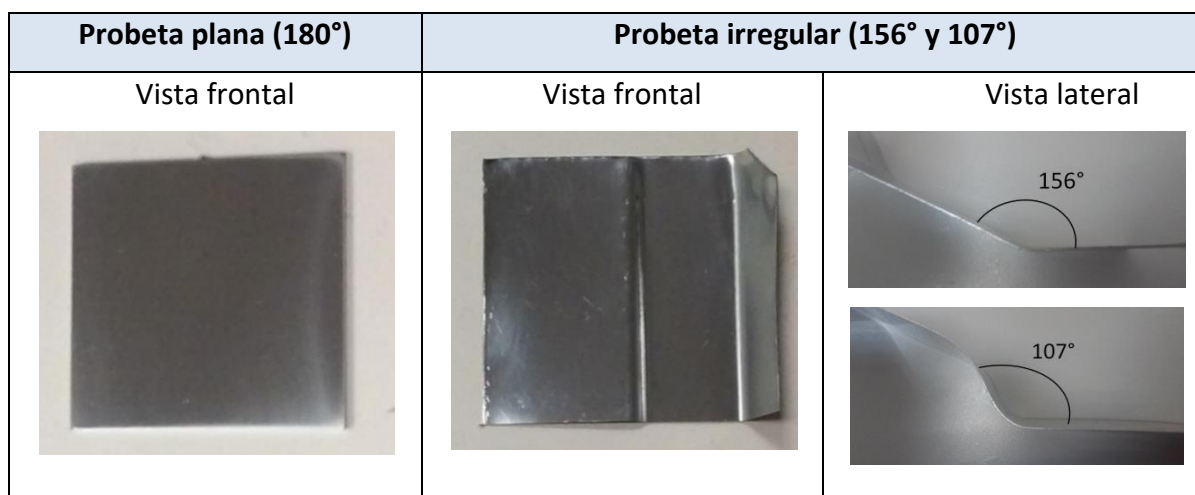
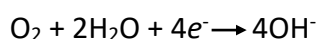
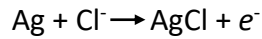


Figura 3.12. Imágenes de las probetas empleadas para estudiar la mojabilidad del electrolito sobre superficies metálicas.

4. pH y contenido de oxígeno. El pH de los electrolitos se determinó usando un pH-metro Lab 745 (SI Analytics). Las medidas se realizaron en los geles a 25 ± 2 °C, además se midió el pH en electrolitos líquidos para establecer una comparativa entre ambos. La cantidad de oxígeno disuelto se determinó empleando un electrodo de oxígeno Orion. El funcionamiento del medidor consiste en un par de electrodos de plata polarizados y un electrolito que se encuentra separado de la muestra por una membrana permeable a los gases. El oxígeno difunde a través de la membrana del electrodo y se reduce a iones hidroxilo en un cátodo de plata de acuerdo con la reacción:



Los electrones necesarios para este proceso se proporcionan por la reacción que ocurre en el ánodo de plata. Debido a que el electrolito contiene iones cloruro, esta reacción tiene lugar de la siguiente forma:



Para realizar las medidas, el electrodo se sumergió inicialmente en las mezclas de geles cuando aún estaban calientes y en estado líquido. Posteriormente, los geles se dejaron curar con el electrodo sumergido en ellos y al cabo de 1 h de inmersión se midió el contenido de oxígeno. La solubilidad de O_2 sobre los electrolitos líquidos se determinó sin un calentamiento previo, para reproducir el procedimiento habitual empleado en las medidas electroquímicas. Para obtener una media y disminuir el error en los resultados, se realizaron tres medidas de concentración de oxígeno para cada composición de electrolito estudiada.

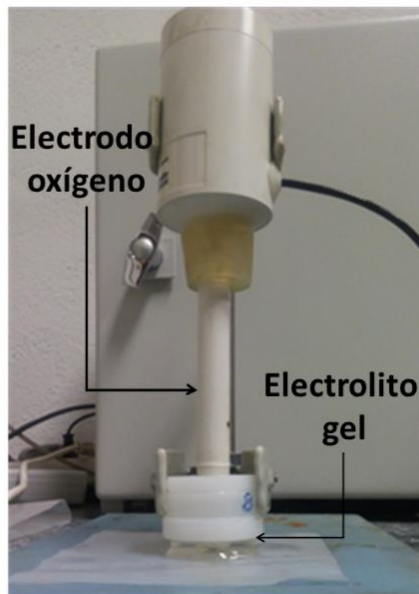


Figura 3.13. Electrodo de oxígeno introducido en el electrolito gel durante la medida del oxígeno disuelto.

5. Conductividad iónica. Para evaluar la conductividad de los electrolitos gel y analizar el mecanismo de conducción iónica que gobierna en los mismos, se estudió la conductividad iónica de los geles en función de la concentración de glicerol y además en el proceso de enfriamiento. La concentración de agar seleccionada para el estudio fue del 0,5% en peso. Para ello, se empleó un medidor de conductividad marca Crison, modelo EC-Metro GLP 31, durante el proceso de enfriamiento del electrolito, desde 80 a 30 °C. Posteriormente se ajustaron los datos a

empleando la ecuación de Arrhenius en su forma lineal, mediante la cual σ puede expresarse como sigue ^[18]:

$$\sigma(T) = \sigma(o) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde E_a es la energía de activación, T es la temperatura en K y R es la constante universal de los gases.

Una vez que los electrolitos habían gelificado, se emplearon medidas de EIS a altas frecuencias, para obtener información sobre la conductividad de los geles, empleando la ecuación descrita en la bibliografía (**Ecuación 3.6**) ^[19] para medidas a temperatura ambiente.

$$\sigma = R_e \frac{l}{A} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde σ es la conductividad iónica, R_e es la resistencia del electrolito definida en el gráfico de Nyquist para los valores en que el espectro a altas frecuencias intercepta con el eje real, l es la distancia entre el CE y el electrodo de trabajo y A es el área de la sección del cilindro de gel comprendida entre los electrodos. La conductividad de los electrolitos líquidos también se determinó por EIS para verificar que los resultados obtenidos con ambas técnicas son similares.

6. Medidas gravimétricas y estudio de conservación de los geles. Para evaluar el posible deterioro de los electrolitos gel en el tiempo y las variaciones en la concentración de sal en el medio de ensayo como consecuencia de la adsorción o eliminación de agua durante su almacenamiento, se estudió la variación de peso durante una semana. Para ello, una vez que se fabricaron los geles por el método descrito en el apartado 3.2.1, se realizó un seguimiento de la variación de peso del material en el tiempo, durante su almacenamiento en condiciones controladas de humedad y temperatura de 80% y 20 °C, respectivamente. La primera medida se tomó a partir de 1 h de curado y posteriormente se tomaron medidas cada 24 h durante los 7 días siguientes al primer control, empleando una balanza analítica METTLER AE 200 con una precisión de $\pm 0,1$ mg. A partir de los datos experimentales, se calculó el peso total (en gramos)

ganado o perdido por el electrolito a partir de la **Ecuación 3.7** y el porcentaje de la variación de la masa se determinó usando la **Ecuación 3.8**.

$$\text{Variación de masa total (g)} = \text{Masa final (g)} - \text{Masa inicial (g)} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

$$\% \text{ Variación de masa total} = \frac{\text{Masa final} - \text{Masa inicial}}{\text{Masa inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Además, se evaluó mediante inspección visual el cambio de aspecto y coloración de los geles para determinar la presencia de gérmenes, como mohos, que podrían crecer en los electrolitos y posteriormente afectar el medio de ensayo para estudiar el comportamiento a corrosión de los materiales.

3.7. Técnicas de caracterización aplicadas a los substratos metálicos.

1. Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS). Esta técnica se utilizó en la fase de caracterización metal-electrolito, con el fin de determinar los cambios ocurridos en las capas de óxidos formadas sobre las superficies metálicas en contacto con el electrolito gel desarrollado. Además, se utilizó para determinar las posibles diferencias con respecto al electrolito líquido tradicional que puedan influir en el comportamiento a corrosión del material. Las medidas se realizaron antes y después de estar 1 h en contacto con los electrolitos gel y líquido sobre el acero inoxidable AISI 304 en forma de chapa (**Tabla 3.1**), el acero al carbono (**Tabla 3.2**) y el galvanizado (**Figura 3.1**). Esta técnica también se utilizó en una de las aplicaciones del electrolito gel desarrolladas durante tesis (materiales oxidados e irradiados descritos en el apartado 3.3.3) para estudiar la composición de los óxidos formados durante la exposición, así como la posible presencia de Mn en la capa de óxidos.

Las medidas realizadas en la fase de caracterización metal-electrolito sobre la chapa del acero AISI 304 se registraron usando un espectrómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones semiesférico (CLAM2) y una fuente de rayos X con radiación K_{α} de Mg no monocromática operando a 300 W (1253,6 eV). La presión residual de la cámara de análisis de bombardeo de iones se mantuvo por debajo de 10^{-9} Torr durante la adquisición de datos. Los

espectros se registraron en ángulos de despegue de 90° en el rango de 20 eV, típico de las condiciones de alta resolución.

Para el acero al carbono, el galvanizado y las muestras oxidadas e irradiadas, los análisis se realizaron con un espectrómetro PHI 5400 de Perkin-Elmer equipado con una fuente de rayos X de 15 kV, 20 mA de excitación K_{α} de Al ($h\nu = 1486,6$ eV) y un tamaño de haz de 1 mm de diámetro. La presión en la cámara de muestra fue de aproximadamente 10^{-9} Torr, aplicando una energía de paso de 89,5 eV para espectros generales (0-1100 eV) y de 35,75 eV para espectros de alta resolución.

Los espectros obtenidos se corrigieron teniendo como referencia el pico principal del C 1s, que se ajustó a 285 eV para eliminar los efectos de carga sobre las energías de enlace medidas ^[20,21]. El ajuste de las curvas experimentales y deconvolución de picos se llevó a cabo empleando el software Peakfit, utilizando las funciones de Gauss-Lorentz.

2. Espectroscopía Auger. Esta técnica se utilizó en las muestras oxidadas e irradiadas descritas en el apartado 3.3.3, para determinar la naturaleza de los óxidos formados en la superficie del acero inoxidable a 350 °C en las diferentes condiciones estudiadas. El equipamiento utilizado fue un microscopio Perkin-Elmer PHI 660 Scanning Auger. El perfil de profundidad elemental se llevó a cabo por análisis de superficie secuencial y por pulverización iónica usando un flujo de ión argón de 4,0 keV. La velocidad del pulverizador iónica fue de 30 nm min⁻¹. La presión en la cámara de ultra alto vacío (ultra high vacuum (UHV)), durante este proceso fue de aproximadamente 10^{-8} Torr. La medida se llevó a cabo dos veces en diferentes puntos de cada muestra para verificar la reproducibilidad de los resultados.

3. Inducción magnética. Esta técnica se empleó siguiendo la metodología descrita en la norma ISO 17655 ^[22], con el objetivo de determinar la cantidad de fase magnética presente en el acero inoxidable austenítico antes y después del proceso de deformación en frío descrito en el apartado 3.3.4.

4. Difracción de rayos X (XRD). Esta técnica se empleó sólo en las chapas de acero inoxidable AISI 304 (**Tabla 3.1**) altamente deformadas en frío, descritas en el apartado 3.3.4 con el objetivo de determinar las tensiones residuales e identificar las distintas fases originadas durante el proceso de deformación. El equipo empleado fue un difractómetro Panalytical Empirean y una radiación K_{α} de Cr con una longitud de onda de 2,2897 Å. La tensión se fijó a 30 kV y la intensidad en 55 mA. Se seleccionaron picos de difracción para un ángulo $2\theta > 100^\circ$ en cada caso, pertenecientes al pico (022) de austenita o al pico (002) de martensita. Se utilizó el método del $\sin^2\psi$, el cambio máximo se determinó para inclinaciones ψ positivas con $\sin^2\psi$ que varía de 0 a 0,9 a intervalos diferentes de 0,1 y 4 φ (0° , 45° , 90° y 135°), con $\varphi = 0^\circ$ en el RD. La **Figura 3.14** muestra los ángulos φ y ψ . Se asumió un estado de tensión del plano biaxial en la superficie de las probetas laminadas y las tensiones residuales longitudinales y transversales se determinaron a partir de:

$$\frac{\nu+1}{E} \cdot \sigma_{\varphi} = \frac{1}{d_0} \cdot \frac{\Delta d_{\varphi,\psi}}{d \cdot \sin^2 \psi} = \frac{m}{d_0} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde $E/(1+\nu) = 162$ GPa y siendo m la pendiente en el gráfico $d_{\varphi,\psi} = f(\sin^2\psi)$. Las posiciones de los picos se corrigieron para la absorción, los efectos de polarización de Lorenz y la división del pico de $K_{\alpha 2}$, utilizando el software PANalytical stress plus 2.2, y suponiendo un coeficiente de absorción lineal de 925 cm^{-1} .

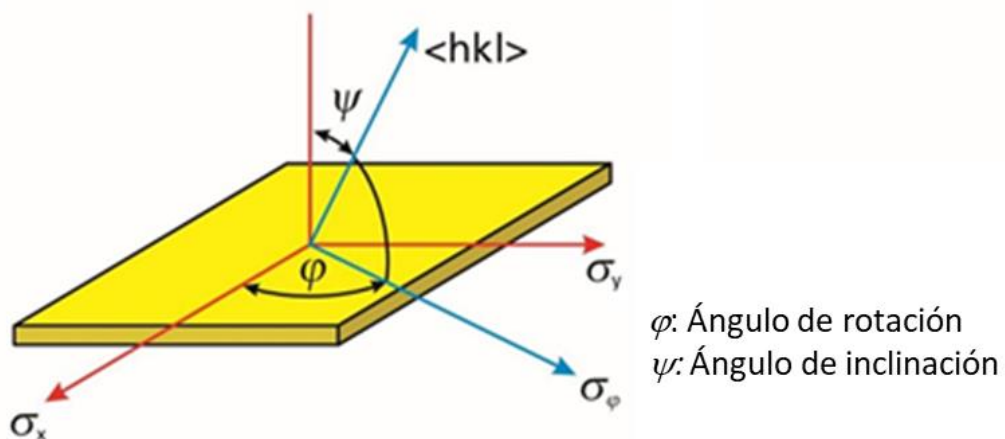


Figura 3.14. Definición de los ángulos en el análisis de tensiones llevado a cabo por XRD.

5. Microdureza. Con el objetivo de determinar las propiedades mecánicas locales de las muestras deformadas intensamente en frío (apartado 3.3.4), se empleó un microdurómetro Zwick Roell, modelo ZHV μ . Los ensayos se realizaron aplicando una carga de 500 gf durante 10 s. Se realizaron 10 medidas en cada probeta deformada con un total de 40-60 medidas en cada condición de deformación (% de martensita) en la zona lejos de las picaduras, mientras que alrededor de cada picadura se hicieron 5 medidas.

6. Microscopía óptica/perfilometría. El microscopio óptico fue de la marca Olympus, modelo GX71 y el perfilómetro o microscopio opto-electrónico fue un Olympus DSX500. Estos equipos se emplearon para estudiar la morfología de las picaduras en el acero inoxidable después de los ensayos de polarización y ruido electroquímico. Además, para obtener información sobre los cambios microestructurales causados por el proceso de deformación en frío en las chapas de acero inoxidable AISI 304 (**Tabla 3.1**), se prepararon cortes transversales y longitudinales de las probetas deformadas. Para ello, las secciones se prepararon metalográficamente, se desbastaron hasta grado #1000, se pulieron con polvo de alúmina de tamaño 0,3 μm y se atacaron químicamente por inmersión en el reactivo Mi17Fe. Este reactivo está compuesto por 10 cm^3 de HNO_3 , 100 cm^3 de HCl , 90 cm^3 de agua destilada y se calienta hasta 40 °C. Las observaciones microestructurales se llevaron a cabo mediante microscopía óptica con un aumento de 50x.

La microestructura del acero inoxidable empleado para estudiar el efecto de la irradiación (0,05 mm de espesor, **Tabla 3.1**), se caracterizó también empleando difracción de electrones retro-dispersados (EBSD). El uso de esta técnica permite calcular la orientación espacial de los granos del material y, a partir de esta información calcular parámetros metalográficos (tamaño de grano, tipos de bordes de grano, presencia de fases secundarias, etc.) y variables importantes en el proceso de oxidación del material, tales como texturas y desorientación cristalina promedio en la superficie del material. Empleando este último parámetro, se determinó la deformación plástica superficial presente en el material a través de una recta de calibración de un acero 316L. La caracterización se realizó previamente a la exposición a alta temperatura, utilizando un tamaño de paso de 2 μm , 20 keV y una distancia entre la muestra y la fuente de electrones de 20 mm.

3.8. Ensayos electroquímicos de los sistemas metal-electrolito.

A partir de los resultados de las técnicas de caracterización anteriormente descritas se seleccionaron los electrolitos con un 0,5% y 0,7% de agar para continuar con el estudio electroquímico debido a que eran los geles menos frágiles y más amoldables para usar en geometrías complejas. Para determinar el comportamiento a corrosión de los materiales y superficies estudiadas y determinar la viabilidad de emplear electrolitos gel, como alternativa al electrolito líquido tradicional, se emplearon diferentes técnicas electroquímicas de caracterización que se describen a continuación.

Los ensayos electroquímicos con electrolito gel se realizaron empleando la celda que se muestra en las **Figuras 3.3-a, 3.4-b y c, 3.7-b y 3.8**, constituida por tres electrodos: electrodo de trabajo (muestra a evaluar), electrodo de referencia (electrodo de calomelanos saturado (SCE)) y un alambre de acero inoxidable como CE. El área de electrolito gel expuesto a las superficies de las muestras ensayadas (electrodo de trabajo) fue aproximadamente de 2 cm² y 5 cm², dependiendo del tamaño de la celda portátil utilizada que además estuvo en función del tamaño de la superficie de la muestra, como ya se ha dicho anteriormente. Esta área en caso de las superficies muy deformadas es aproximada, pues no se tuvo en cuenta el área exacta en contacto con el gel, que pudo variar en función de la deformación a la cual se sometió.

Para validar los resultados obtenidos con los electrolitos gel y justificar las diferencias existentes con el tradicional electrolito líquido, se realizó una comparación con otras celdas con electrolitos líquidos comúnmente utilizadas para estudios de corrosión. Las celdas empleadas con este fin fueron una celda Avesta y una celda convencional con un anillo de teflón como delimitador del área de prueba (designada como "celda plana"), las cuales se muestran en el capítulo 1 (**Figura 1.6**). En ambos casos, se empleó un SCE como electrodo de referencia, siendo el área de exposición del electrodo de trabajo de 0,8 cm² en ambas celdas. Para la formulación de los electrolitos líquidos, se eligió siempre la misma concentración de sal que el electrolito gel para comparar (0,5% de NaCl y/o 1% de KClO₄, en peso). Antes de cada medida electroquímica, se registró el potencial a circuito abierto (*OCP*) durante 20-45 min en cada ensayo. Este tiempo dependía de la fase de la investigación, en la fase de optimización de los geles el tiempo de

monitorización del *OCP* fue de 45 min, mientras que, en la fase de las aplicaciones, este tiempo se redujo a 20 min. Además, se realizaron medidas cada 24 h durante una semana para evaluar si existían posibles cambios o deterioro de los electrolitos gel a lo largo del tiempo.

El equipo empleado para realizar todas las medidas electroquímicas excepto las de ruido electroquímico fue un potencióstato-galvanostato marca Solartron Modulab con software Modulab ECS y la multiplicidad de los ensayos varió entre tres a cinco repeticiones en cada una de las condiciones estudiadas, excepto en algunas aplicaciones sobre piezas soldadas debido a que solo se contaba con un ejemplar.

1. EIS. Es una técnica no destructiva para caracterizar una amplia variedad de sistemas electroquímicos, permite estudiar procesos de transferencia y almacenamiento de carga y además, brinda la posibilidad de monitorizar el comportamiento de los materiales en un medio determinado ^[23]. El principio de esta técnica consiste en la aplicación de una señal alterna de pequeña amplitud (5-20 mV) a un electrodo insertado en un electrolito. La perturbación inicial aplicada y la respuesta del electrodo se comparan midiendo el desplazamiento de fase de las componentes de corriente y tensión, calculando la impedancia ^[24].

Para realizar las medidas se empleó el potencióstato descrito anteriormente en el apartado 3.8. Los espectros se adquirieron al *OCP*, usando 10 mV_{rms} de amplitud de la señal sinusoidal y realizando un barrido de frecuencia de 10⁵ a 10⁻³ Hz con 5 puntos/década. Los espectros de impedancia se ajustaron usando circuitos eléctricos equivalentes mediante el software *Z_{view}*.

2. Resistencia a la polarización (*R_p*). Este método permite la evaluación rápida de la velocidad de corrosión de un metal en el medio estudiado a través de la determinación de la pendiente de la curva obtenida a partir de la variación del potencial y la densidad de corriente registrada ^[25]. Las medidas se realizaron utilizando el método de polarización lineal siguiendo la norma ASTM G61-86 ^[26]. Se utilizó una velocidad de barrido de 0,17 mV/s desde -30 mV hasta +30 mV vs al *OCP* en el potencióstato descrito anteriormente (apartado 3.8). La caída óhmica se compensó para cada composición del electrolito gel estudiado, teniendo en cuenta el valor de resistencia a alta frecuencia obtenido a partir de los resultados de las medidas de EIS.

3. Curvas de polarización anódicas cíclicas. Para estudiar el comportamiento de los materiales a la corrosión localizada se realizaron curvas de polarización anódica cíclicas, empleando el mismo equipo descrito anteriormente (apartado 3.8). La velocidad de barrido empleada fue de 1,2 mV/s desde -50 mV vs *OCP* y el signo del barrido se invirtió cuando la densidad de corriente alcanzó el valor de 10^{-4} A/cm². Esta velocidad de barrido fue optimizada en un trabajo previo [27], enfocado al control de la corrosión en plantas industriales donde el interés se basaba en realizar los ensayos en un tiempo relativamente corto. Los medios corrosivos empleados para estos ensayos fueron los electrolitos con un contenido de 0,5% de NaCl. Una vez obtenidas las curvas, se determinaron los parámetros más importantes mediante extrapolación de las pendientes de Tafel [28] y a través de la ecuación de Stern y Geary [29] (**Ecuación 3.10**), con el fin de compararlos con los resultados obtenidos por otras técnicas.

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot i_{corr} (\beta_a \cdot \beta_c)} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde R_p como ya se ha definido es la resistencia de polarización, β_a y β_c son las pendientes de Tafel correspondientes a la rama anódica y catódica de la curva respectivamente e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión. Además, para acero al carbono y el galvanizado se determinó la constante B a partir de la **Ecuación 3.11**.

$$i_{corr} = B/R_p \quad \text{Ecuación 3.11}$$

4. Análisis de Mott-Schottky. Mediante este método se estudiaron las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre los aceros inoxidable. Estas propiedades electrónicas se pueden relacionar con el comportamiento a corrosión de los materiales mediante el número de defectos [30], que a su vez está relacionado con la probabilidad de nucleación de picaduras y una mayor probabilidad de rotura de la capa pasiva [31].

El Modelo de Defectos Puntuales, desarrollado por MacDonald y col. [32], supone que la distribución de carga en la intercara semiconductor electrolito se determina midiendo la

capacidad del electrodo (C), en función del potencial del electrodo (E), calculándose posteriormente la densidad de dopantes de la capa de óxidos a partir de la expresión ^[30,33,34]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 N} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde N es la densidad de portadores de carga, de aceptores (N_a) para un semiconductor tipo-n, o de donadores (N_d) para un semiconductor tipo-p, e es la carga del electrón ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), ϵ_r es la constante dieléctrica de la película pasiva (usualmente tomada como 15,6 para capas pasivas de óxidos formadas en acero inoxidable ^[30,35]), ϵ_0 es la permitividad al vacío ($8,854 \cdot 10^{-14} \text{F/cm}$), k es la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$), T es la temperatura absoluta, E es el potencial aplicado y E_{fb} es el potencial de "flatband", determinado cuando $1/C^2 = 0$ ^[36]. De la **Ecuación 3.12**, N_a y N_d se pueden determinar a partir de las pendientes positivas y negativas al graficar C^{-2} vs E .

Para realizar las medidas, se empleó el mismo potenciostato, y se usaron electrolitos no corrosivos con KClO_4 y diferentes contenidos de glicerol en las superficies del acero inoxidable AISI 304, debido a que estos estudios deben llevarse a cabo en un electrolito donde no se produce corrosión bajo polarización anódica. Las gráficas de Mott-Schottky se obtuvieron en un intervalo de potencial de 0,6 V a -1,3 V vs SCE, a una frecuencia de 1 kHz. Se utilizó una señal de 10 mV_{rms} de amplitud de la señal sinusoidal y un paso de 20 mV. Estos parámetros se fijaron siguiendo la experiencia previa reflejada en la bibliografía ^[30,35,37].

5. Ruido electroquímico (EN). Esta técnica permite estimar la velocidad de corrosión y analizar los mecanismos de corrosión midiendo las fluctuaciones espontáneas de corriente y potencial. Además, ofrece una sensibilidad extrema en tiempo real que no es fácil de conseguir utilizando los métodos electroquímicos tradicionales como EIS y R_p ^[38], las cuales proporcionan información promediada en el tiempo y en el área de la superficie del electrodo. Es una técnica desarrollada para estudiar todos los tipos de corrosión desde corrosión uniforme ^[39,40] hasta corrosión localizada, como la corrosión por picaduras ^[41], corrosión en grietas ^[42] y corrosión bajo tensión ^[43], especialmente en el dominio de pasividad para investigar la degradación y reparación de películas pasivas.

Las medidas se pueden llevar a cabo empleando tres modos diferentes, ZRA (amperímetro de resistencia cero), potencioestático y galvanostático. En el modo ZRA se trabaja con electrodos de trabajo y referencia idénticos y se registran las fluctuaciones de corriente y potencial al *OCP*, mientras que la corriente que fluye entre ellos permanece cerca de cero ^[44]. Bajo control potencioestático, el potencial del electrodo de trabajo se fija en un valor determinado con respecto al electrodo de referencia y se registran las fluctuaciones de corriente ^[45]. Bajo control galvanostático, se fija la corriente y se miden las fluctuaciones de potencial ^[44].

En este estudio las medidas se realizaron empleando los tres modos diferentes y se usó un galvanostato/potencioestato Gamry Reference 600, procediendo de la manera que se detalla a continuación. Después de registrar el *OCP*, se llevaron a cabo medidas de EIS en modo potencioestático al *OCP* en el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz, mediante la aplicación de una perturbación sinusoidal de 10 mV_{rms}. Luego, aproximadamente 90 min después de la inmersión, el electrodo se polarizó en los modos galvanostático o potencioestático, mientras que en el modo ZRA no se aplicó polarización. Los datos de EN se adquirieron secuencialmente a diferentes frecuencias de muestreo ($f = 100$ Hz durante 5 min, $f = 10$ Hz durante 9 min, y luego $f = 1$ Hz durante 2 h) con el software del equipo, ESA 410. Con el objetivo de controlar la estabilidad del sistema y detectar posibles cambios en el mecanismo de corrosión, después de las medidas de larga duración a $f = 1$ Hz, se realizaron nuevas medidas a $f = 100$ Hz y 10 Hz. Las densidades espectrales de potencia (*PSD*) de las señales adquiridas se calcularon con el programa *psd-detrend_ECG-COMON.exe* que se puede descargar de forma gratuita desde el sitio web del Grupo Cooperativo Europeo sobre Monitoreo de la Corrosión de Materiales Nucleares ^[46]. Además, en el modo ZRA, se calculó la impedancia de ruido (Z_n) a partir de la raíz cuadrada del cociente de las *PSD* de potencial y de corriente ^[38,47].

Las medidas en modo ZRA se llevaron a cabo utilizando sistemas simétricos con electrodos idénticos de acero inoxidable como electrodo de trabajo y CE. Las superficies laterales y posteriores de los electrodos se aislaron con una laca con aspecto de goma suministrada por MacDermid Española S.A que resiste el ataque de la mayoría de las soluciones acuosas de productos corrosivos, ácidos y bases, cuyo nombre comercial es “*red stopping-off lacquer*”. Los

electrodos de acero inoxidable y el SCE se sumergieron en un vaso de precipitados con electrolito líquido o electrolito gel. La distancia entre los dos electrodos de acero inoxidable fue de aproximadamente 1 cm y el SCE se colocó entre ambos electrodos tal y como se muestra en la **Figura 3.15-a**. Debido a que en modo potencioestático y galvanostático no tiene que usarse un sistema simétrico durante la realización de las medidas de EN, el electrodo de trabajo utilizado en estos casos, fue el mismo que se empleó en el modo ZRA y como CE se utilizó un alambre de platino (en forma de rejilla). La distancia entre el electrodo de trabajo y el CE era aproximadamente 1 cm y el SCE se colocó en el medio de ambos. Los tres electrodos se sumergieron en el electrolito líquido o en el gel contenido en un vaso de precipitados, denominada “celda de laboratorio” (**Figura 3.15-a**).

Las medidas de EN en modo galvanostático y potencioestático también se realizaron en la celda portátil mostrada en la **Figura 3.15-b**, con el objetivo de mostrar la posibilidad de usarse empleando esta técnica. Para ello, se empleó un alambre enrollado de acero inoxidable como CE y además se utilizó un dispositivo que hacía de capilar para colocar el SCE cerca de la interfaz del electrodo de trabajo y el gel tal y como se muestra en la misma (**Figura 3.15-b**). La distancia entre CE y el electrodo de trabajo fue de 0,6 cm y la distancia entre SCE y electrodo de trabajo fue de 0,3 cm. Cuando las medidas se llevaron a cabo en el modo potencioestático, los sistemas se polarizaron a 150, 200, 300 y 350 mV vs SCE. En el modo galvanostático, se usó una corriente de 2,5 μ A tanto en electrolito gel como en electrolito líquido. Los valores de potencial y de densidad de corriente seleccionados para las pruebas potencioestáticas y galvanostáticas se eligieron a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de polarización anódica para el acero inoxidable. Una media de tres medidas se llevó a cabo para cada una de las condiciones estudiadas.

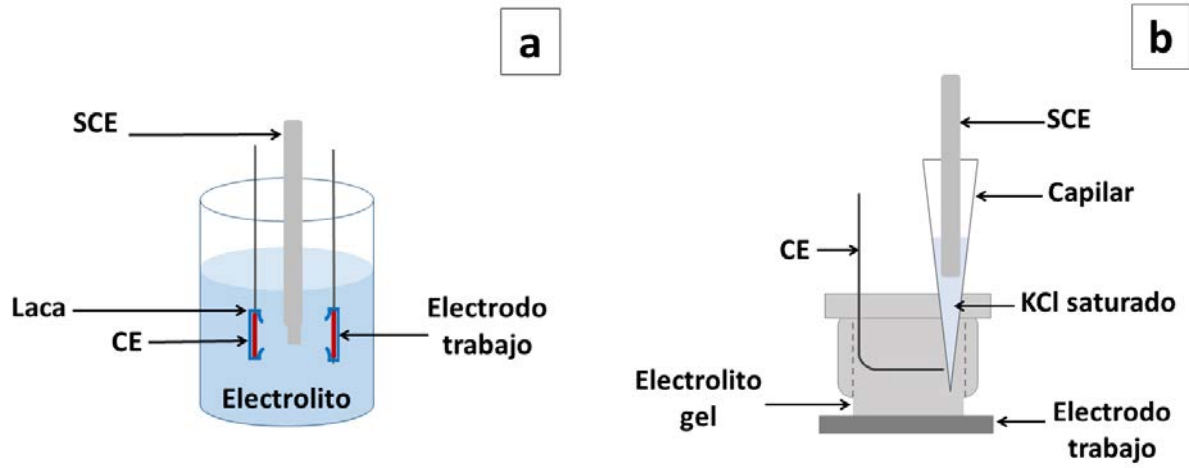


Figura 3.15. Diseño de las celdas electroquímicas empleadas para las medidas de EN.

3.9. Bibliografía.

- [¹] E. Marinho-Soriano, E. Bourret, Polysaccharides from the red seaweed *Gracilaria dura* (Gracilariales Rhodophyta), *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 379-389.
- [²] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente, B. Ramirez Barat, A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 16-19.
- [³] B. Ramírez Barat, E. Cano, The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 751-762.
- [⁴] G.O. Machado, H.C.A. Ferreira, A. Pawlicka, Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3827-3831.
- [⁵] A.M.M. Sousa, H.K.S. Souza, L. Liu, M.P. Gonçalves, Alternative plasticizers for the production of thermo-compressed agar films, *Int. J. Biol. Macromol.* 76 (2015) 138-145.
- [⁶] A. Bautista, E.C. Paredes, F. Velasco, S.M. Alvarez, Corrugated stainless steels embedded in mortar for 9 years: Corrosion results of non-carbonated, chloride-contaminated samples, *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 350-359.
- [⁷] S. Fajardo, D.M. Bastidas, M. Criado, J.M. Bastidas, Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides, *Electrochim. Acta* 129 (2014) 160-170.
- [⁸] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Corrosion behaviour of low temperature nitride nickel-free, AISI 200 and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution, *Corros. Sci.* 136 (2018) 352-365.
- [⁹] S. Boral, H. B. Bohida, Effect of Ionic strength on surface-selective patch binding-induced phase separation and coacervation in similarly charged gelatin-agar molecular systems, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 12027-12035.
- [¹⁰] A.C. Nwanya, C.I. Amaechi, A.E. Udounwa, R.U. Osuji, M. Maaza, F.I. Ezema, Complex impedance and conductivity of agar-based ion-conducting polymer electrolytes. *Appl. Phys. A* 119 (2015) 387-396.
- [¹¹] ASTM. Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution. ASTM G48. West Conshohocken, PA, United States. American Society for Testing and Materials, 2011.

- [12] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1558-1566.
- [13] D.G. Boase, T.T. Vandergraaf, The canadian spent fuel storage canister: some materials aspects, *Nucl. Technol.* 32 (1977) 60-71.
- [14] J.W. Braithwaite, M.A Molecke, Nuclear waste canister corrosion studies pertinent to geologic isolation. *Nucl. Chem. Waste Man.* 1(1980) 37-50.
- [15] I. Fernández Farrés, I.T. Norton, The influence of co-solutes on tribology of agar fluid gels, *Food Hydrocoll.* 45 (2015) 186-195.
- [16] M. Moresi, M. Bruno, Characterisation of alginate gels using quasi-static and dynamic methods, *J. Food Eng.* 82 (2007) 298-309.
- [17] M.P.G. Onc, Thermal and viscoelastic properties of k/(hybrid carrageenan gels obtained from the portuguese seaweed *mastocarpus stellatus*, *Agric. Food Chem.* 54 (2006) 7870-7878.
- [18] D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1404-1408.
- [19] R. Singh, N.A. Jadhav, S. Majumder, B. Bhattacharya, P.K. Singh, Novel biopolymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cell application, *Carbohydr. Polym.* 91 (2013) 682-685.
- [20] T.L. Barr, S. Seal, Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1239-1246.
- [21] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717-2730.
- [22] UNE-EN-ISO 17655:2003 Ensayos destructivos de soldaduras en materiales metálicos. Método de muestreo para la medición de la ferrita delta (ISO 17655:2003). AENOR, España (2003).
- [23] D.D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1376-1388.
- [24] D.V. Ribeiro, C.A.C. Souza, J.C.C. Abrantes, Use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete, *IBRACON Estrut. Mater.* 8 (2015) 529-546.
- [25] J.R. Scully, Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, *Corrosion* 56 (2000) 199-218.

- [26] ASTM G61-86: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron, nickel, or cobalt-based alloys, ASTM, Pensilvania, USA, 2009.
- [27] G. Monrrabal, Estudio de las transformaciones que tienen lugar en la superficie de un acero AISI 304 durante un innovador tratamiento superficial, Tesis de Maestría, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España (2014).
- [28] J.A. Gonzalez, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Grafipren S.A, Madrid, España, 1989, Cap. 3, p. 45-70.
- [29] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [30] A. Fattah-alhosseini, M.A. Golozar, A. Saatchi, K. Raeissi, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 52 (2010) 205-209.
- [31] E.F. Pieretti, S.M. Manhabosco, L.F.P. Dick, S. Hinder, I. Costa. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott–Schottky techniques. *Electrochim. Acta* 124 (2014) 150-155.
- [32] D.D. Macdonald, The point defect model for the passive state, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434-3449.
- [33] N.E. Haikiki. M. Da Cunha, Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3088-3094.
- [34] A.W. Bott, *Electrochemistry of semiconductors*. Bioanalytical Systems, Inc. 17 (1998) 87-91.
- [35] L.V. Taveira, M.F. Montemor, M. Da Cunha Belo, M.G. Ferreira, L.F.P. Dick, Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behavior of anodic films formed on AISI 304L, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2813-2818.
- [36] M. Da Cunha, B. Rondot, C. Compere, M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial sea water, *Corros. Sci.* 40 (1998) 481-494.
- [37] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal, H.S. Khatak, Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels, *Corros. Sci.* 49 (2007) 481-496.

- [38] F. Huet, Electrochemical noise technique, in: P. Marcus, F. Mansfeld, (Eds.), Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, Taylor & Francis, Boca Raton, Nueva York, USA, 2005, Cap. 14, p. 507–570.
- [39] A. Petek, V. Dolecek, V. Vlachy, Stochastic analysis of current fluctuations during general corrosion of stainless steel in sulfuric acid, Corrosion 53 (1997) 928-934.
- [40] F. Mansfeld, H. Xiao, Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2205-2209.
- [41] M.G. Pujar, U. Kamachi Mudali, S.S. Singh, Electrochemical noise studies of the effect of nitrogen on pitting corrosion resistance of high nitrogen austenitic stainless steels, Corros. Sci. 53 (2011) 4178-4186.
- [42] M.L. Ungaro, R.M. Carranza, M.A. Rodriguez, Crevice corrosion study on alloy 22 by electrochemical noise technique, Procedia Mater. Sci. 1 (2012) 222-229.
- [43] M. Breimesser, S. Ritter, H.-P. Seifert, T. Suter, S. Virtanen, Application of electrochemical noise to monitor stress corrosion cracking of stainless steel in tetrathionate solution under constant load, Corros. Sci. 63 (2012) 129-139.
- [44] A. Guyader, F. Huet, R.P. Nogueira, Polarization resistance measurements: Potentiostatically or galvanostatically?, Corrosion 65 (2009) 136-144.
- [45] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime, Electrochim. Acta 31 (1986) 1025-1039.
- [46] ECG-COMON, European Cooperative Group on Corrosion Monitoring of Nuclear Materials. Disponible en: www.ecg-comon.org. Fecha de acceso: 26/06//2018.
- [47] S. Ritter, F. Huet, R. A. Cottis, Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices, Mater. Corros. 63 (2012) 297-302.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diseño y caracterización de electrolitos gel de
elevada adaptabilidad

ÍNDICE

CAPÍTULO 4.	89
4. Diseño y caracterización de electrolitos gel de elevada adaptabilidad	89
4.1. Influencia de la composición en las propiedades mecánicas de los electrolitos gel	89
4.1.1. Análisis de textura.	89
4.1.2. Mojabilidad y adaptabilidad sobre la superficie metálica.	96
4.1.3. Influencia de la velocidad de enfriamiento durante la fabricación de los electrolitos gel.	98
4.2. Análisis termogravimétrico.	101
4.3. Conductividad iónica de los electrolitos gel.	104
4.4. Oxígeno disuelto y pH de los electrolitos gel.	108
4.5. Conservación de los electrolitos gel	110
4.6. Conclusiones parciales	113
4.7. Bibliografía	116

CAPÍTULO 4

4. Diseño y caracterización de electrolitos gel de elevada adaptabilidad.

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización de los electrolitos gel, con el objetivo de determinar sus composiciones óptimas para estudiar el comportamiento a corrosión de metales con geometrías complejas. Para ello, los resultados obtenidos en los geles se comparan (cuando es posible) con electrolitos líquidos tradicionales con similares contenidos en sales.

4.1. Influencia de la composición en las propiedades mecánicas de los electrolitos gel.

4.1.1. Análisis de textura.

Con el objetivo de estudiar la influencia de las concentraciones de agar y glicerol en las propiedades mecánicas de los geles, así como encontrar un gel fácilmente deformable y adaptable a diferentes geometrías sin romperse, se realizaron ensayos mecánicos de compresión. Se eligió una concentración de partida del 2,5% en peso de agar, la cual se fue disminuyendo hasta alcanzar las propiedades deseadas. La concentración inicial de agar se eligió tomando como referencia los resultados publicados por otros autores ^[1,2], que emplearon un sensor con un electrolito gel en base de agar al 3% en peso sin plastificante para medir el comportamiento a corrosión sobre esculturas de bronce. Teniendo en cuenta que en la presente investigación se pretende obtener un gel menos rígido, se determinó disminuir la concentración de agar en los electrolitos gel hasta un 0,5%. Para ello fue necesario adicionar el plastificante, cuyas concentraciones se incrementaron desde 0% hasta un 70%. Además, se estudió el tiempo de curado necesario de los electrolitos gel y si el mismo tenía alguna influencia en sus propiedades mecánicas, para lo cual se realizaron ensayos después de 1 h y hasta 24 h después

de permanecer en la cámara climática a 20 °C y 80% HR. Este estudio también permitió evaluar la reutilización de los geles y sus posibilidades de almacenamiento sin afectar a sus propiedades mecánicas durante 1 semana.

La **Figura 4.1** muestra las curvas de σ_T vs ϵ_H obtenidas para formulaciones de gel que varían desde un 2,5 hasta un 0,5% en peso de agar al cabo de 1 h de curado. La concentración de sal fue siempre la misma, 0,5% de NaCl. Los geles con 0,5% en peso de agar y menos de 20% en peso de glicerol no presentaban suficiente estabilidad mecánica para el estudio. A partir de las curvas de la **Figura 4.1**, se determinaron el módulo de Young, σ_u y ϵ_u máximas a partir de las ecuaciones descritas en el capítulo 3 para 1 h y para 24 h de curado. Los valores del módulo de Young se han incluido en la **Tabla 4.1**, mientras que σ_u y ϵ_u máximas se han representado en la **Figura 4.2**.

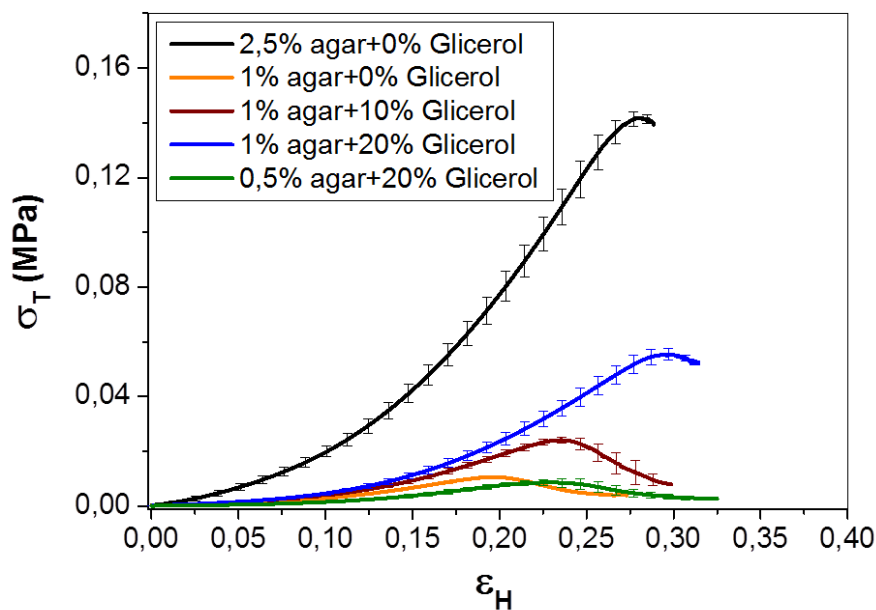


Figura 4.1. Curvas σ_T vs ϵ_H en función del contenido de agar y glicerol para electrolitos gel después de 1 h de curado.

En la **Figura 4.2** se puede observar cómo al reducir el contenido de agar del 2,5% al 1%, disminuye tanto el σ_T a la tensión máxima (σ_u), como la deformación uniforme verdadera ϵ_H a la tensión máxima (ϵ_u). Además, el módulo de Young en la **Tabla 4.1**, disminuye un orden de magnitud (de 0,14 MPa a 0,017 MPa). Esta disminución de σ_u , ϵ_u y el módulo de Young con la disminución del contenido de agar sugiere que, en la etapa de enfriamiento del gel durante la

gelificación, la formación de las hélices entre las cadenas de agarosa se encuentra limitada por la concentración de agar. Por lo tanto, se cumple que, a menor cantidad de agar en el gel, menor será el número de hélices formadas y menor será la capacidad de retención de agua en sus intersticios. Todo esto trae como consecuencia una disminución de las propiedades mecánicas [3] al disminuir el contenido de agar en el gel.

Tabla 4.1. Módulo de Young obtenido de las curvas de σ_T vs ϵ_H .

Agar (%)	Glicerol (%)	NaCl (%)	Módulo de Young (MPa)	
			1 h	24 h
2,5	0		0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,03
1	0		0,0170 ± 0,0008	0,022 ± 0,003
	10		0,024 ± 0,002	0,028 ± 0,004
	20		0,022 ± 0,003	0,032 ± 0,003
0,5	20	0,5	0,008 ± 0,001	0,0095 ± 0,0007
	30		0,0082 ± 0,0008	0,0099 ± 0,0003
	40		0,0114 ± 0,0008	0,011 ± 0,001
	50		0,009 ± 0,003	0,0121 ± 0,0009
	60		0,0116 ± 0,0006	0,0128 ± 0,0004
	70		0,0080 ± 0,0006	0,0121 ± 0,0008

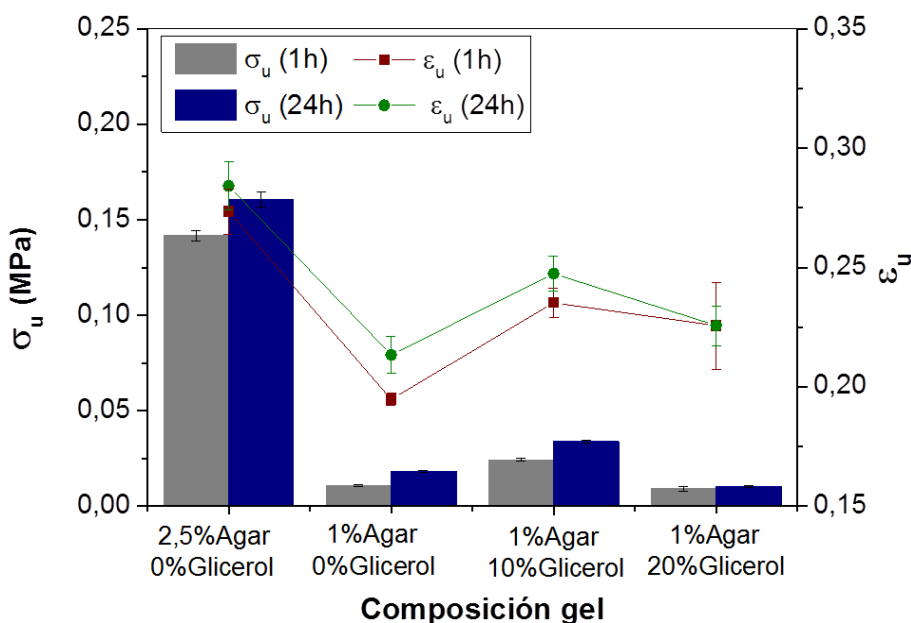


Figura 4.2. σ_u y ϵ_u de los electrolitos gel en función de la composición de agar y glicerol para 1 h y 24 h de curado.

Debido a que los geles con el 2,5% en peso de agar presentan altos valores tanto en σ_u como en el módulo de Young, y que, al disminuir el contenido de agar hasta 1% también

disminuye el ϵ_u , se adicionaron diferentes concentraciones de plastificante con el objetivo de disminuir la σ_u y aumentar la ϵ_u . Como se observa en la **Figura 4.2**, la adición de glicerol a los geles con una concentración de agar del 1% conduce a geles más deformables, tal y como indica el aumento gradual de la ϵ_u , σ_u y del módulo de Young (**Tabla 4.1**) hasta el 10% de glicerol. Este efecto del glicerol aparece aún más marcado en adiciones de hasta un 20% donde se produce una disminución de σ_u (**Figura 4.2**) y del módulo de Young (**Tabla 4.1**), mientras la ϵ_u se mantiene constante, indicando que los electrolitos son aún más deformables.

A pesar del aumento notable en la deformabilidad de los geles al aumentar el contenido en glicerol y al disminuir el contenido de agar, el gel con 1% de agar y 20% de glicerol muestra valores de ϵ_u similares al del 2,5% de agar, pero con mucho menor σ_u . Este resultado sugirió el interés de reducir la concentración de agar hasta el 0,5% y estudiar su comportamiento adicionando mayores cantidades de plastificante. Las curvas obtenidas para los geles con un 0,5% en peso de agar y concentraciones de glicerol entre 20 y 70% en peso después de 1 h de curado se muestran en la **Figura 4.3**. En la **Figura 4.4** se resumen los valores de σ_u y ϵ_u obtenidos para 1 y 24 h de curado.

En la **Figura 4.4** se observa una mayor ϵ_u de los geles a partir del 30% de glicerol, y a medida que aumenta su contenido, σ_u también muestra un claro aumento entre el 30% y el 50-60% de glicerol, además, se observa un aumento ligero en el módulo de Young (**Tabla 4.1**). El efecto del glicerol en las propiedades mecánicas del gel puede entenderse a través del modelo de "zipper" (o cremallera) ^[4]. Según este modelo, los enlaces de hidrógeno formados entre grupos hidroxilo y agarosa aumentan a medida que aumenta el número de grupos hidroxilo, haciéndose mayor el número de puntos de reticulación. Este hecho hace que se reduzca la distancia entre las zonas de unión ^[5] y aumente la σ_u . Además, cuando se rompen los enlaces de hidrógeno, se pueden reorganizar fácilmente, en contraste con lo que ocurre con los enlaces covalentes. Por lo tanto, la ruptura de enlaces de hidrógeno no implica necesariamente una rotura macroestructural del gel, que conduciría a un fallo de cohesión completo.

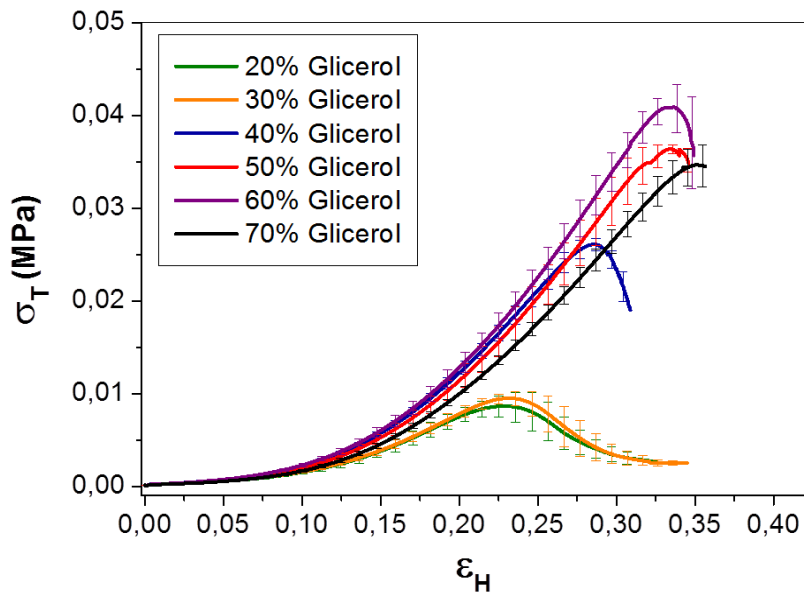


Figura 4.3. Curvas σ_T vs ϵ_H para los electrolitos gel con un 0,5% en peso de agar en función del contenido en glicerol después de 1 h de curado.

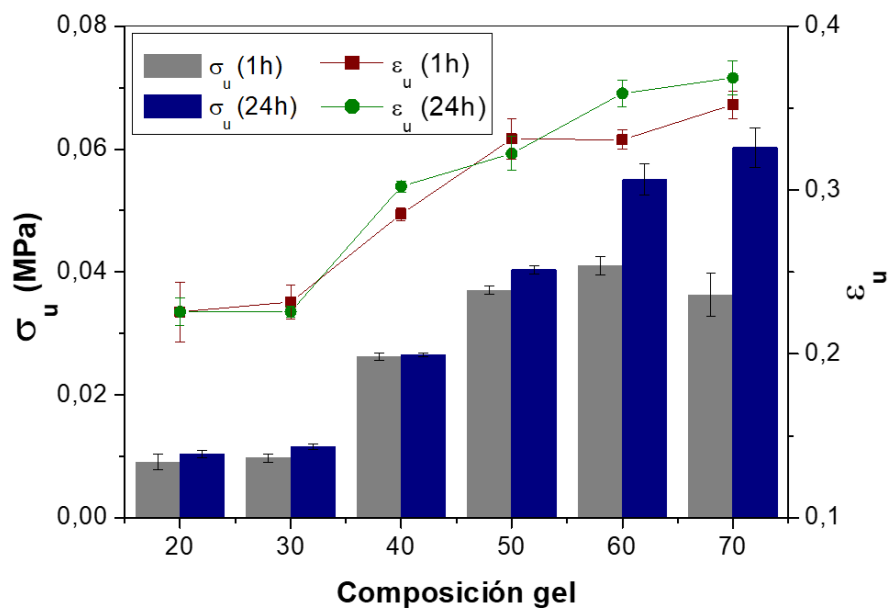


Figura 4.4. σ_u y ϵ_u para 1 h y 24 h de curado para electrolitos gel con un 0,5% en peso de agar.

Comparando los resultados en la **Figura 4.2** con los de la **Figura 4.4**, se puede observar que los electrolitos gel con un 0,5% de agar y con un 40% o más de glicerol alcanzan unos mayores niveles de deformación y mejores propiedades mecánicas en general que las de los geles con un 2,5% de agar. Esto se debe a que, el σ_u necesario para lograr esa deformación es claramente inferior para geles de agar poco concentrados (0,5% en peso) con alto contenido de glicerol.

Al estudiar el efecto del tiempo de curado (**Figura 4.2 y 4.4**) sobre las propiedades mecánicas de los electrolitos gel, se puede observar que un aumento del mismo hasta 24 h no causa ningún cambio en las propiedades mecánicas de geles con 50% de glicerol o menos, ya que se obtienen los mismos valores para σ_u y ϵ_u después de 24 h que después de 1 h de curado. Este resultado confirma que un tiempo de curado de 1 h es suficiente para curar los geles en las condiciones estudiadas, debido a que el contenido de agua es suficiente para formar enlaces de hidrógeno dentro de la estructura helicoidal de la agarosa ^[6]. Sin embargo, los geles con un 0,5% de agar y con 60% y 70% de glicerol aumentan considerablemente su ϵ_u , σ_u y el módulo de Young al aumentar el tiempo de curado hasta 24 h, lo cual indica que esos geles necesitan más tiempo para curar, como resultado del bajo contenido de agua inicial y el elevado contenido de glicerol. Si el contenido de agua no es lo suficientemente alto como para permitir la gelificación, las redes de gel, al estar almacenados bajo condiciones de alta humedad relativa (80%), tienden a absorber el agua del medio ambiente hasta alcanzar el equilibrio termodinámico ^[7]. Este proceso de hinchamiento y ganancia de agua para los geles considerados en este estudio se analizará con detalle más adelante, en el apartado 4.5 relacionado con la conservación de los geles.

Para estudiar si las exposiciones a largo plazo pueden afectar las propiedades mecánicas de los electrolitos gel, se evaluó el comportamiento del gel con un 50% de glicerol al cabo de una semana. Se eligió esta composición para el estudio por ser la de mayor contenido en glicerol que no necesita más de 1 h para curar. En la **Figura 4.5** se refleja la curva característica obtenida para estas condiciones con su desviación estándar. Los resultados reflejan una disminución del 34% en el σ_u y del 11% en ϵ_u en el gel con un 50% de glicerol cuando el tiempo de curado a alta HR se extiende desde 24 h hasta 1 semana. Sin embargo, el módulo de Young no se ve afectado. Este decaimiento en las propiedades mecánicas podría estar asociado a la absorción de agua del ambiente que produce un exceso de la misma en la estructura del agar y afecta su estabilidad.

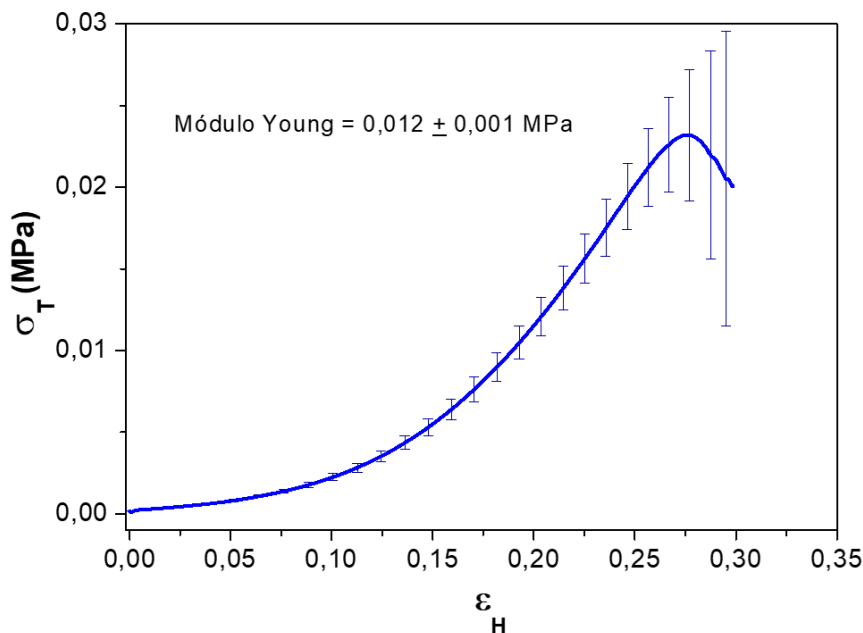


Figura 4.5. Curva de tensión verdadera- deformación verdadera (σ_T vs ϵ_H) obtenida para el electrolito gel con 0,5% de agar y 50% de glicerol después de 1 semana de curado.

Otra posibilidad a evaluar fue el empleo de una sal no corrosiva para mejorar la conductividad de los electrolitos sin afectar la corrosividad de los mismos, motivo por el cual se empleó KClO_4 . El inconveniente de esta sal puede ser su baja solubilidad (aproximadamente 1,5 g/100 ml H_2O a 25 °C) ^[8], lo cual teniendo en cuenta el glicerol, limita su concentración en los electrolitos gel. Al encontrarse por encima del límite de solubilidad a temperatura ambiente y teniendo en cuenta que los electrolitos se preparan a 90 °C, se evaluó la posibilidad de emplear 1% de KClO_4 en el electrolito gel con 0,5% de agar y 50% de glicerol, por ser la composición con límite máximo de glicerol y propiedades mecánicas aceptables en un tiempo de preparación relativamente corto (1 h de curado). La curva de σ_T vs ϵ_H obtenida se muestra en la **Figura 4.6**. En la misma se puede observar que los valores de σ_T , ϵ_H y del módulo de Young son similares que los obtenidos para el gel con NaCl y la misma composición de agar y glicerol. Estos resultados brindan la posibilidad de usar una sal u otra, e incluso ambas dependiendo de la agresividad del medio que se quiera alcanzar, sin causar ningún efecto negativo en las propiedades mecánicas de los geles.

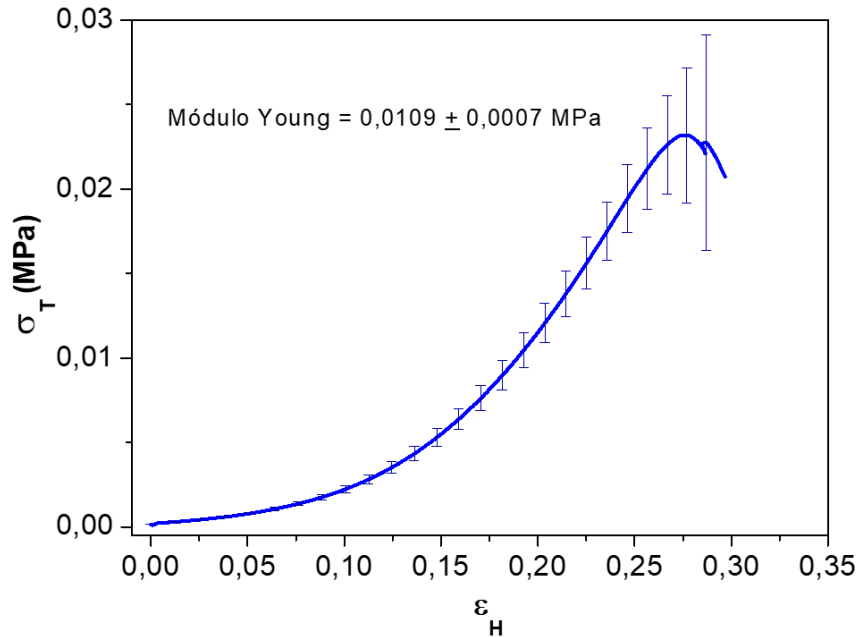


Figura 4.6. Curva de σ_T vs ϵ_H obtenida para el electrolito gel con 0,5% de agar, 50% de glicerol y 1% de $KClO_4$ después de un tiempo de curado de 1 h.

4.1.2. Mojabilidad y adaptabilidad sobre la superficie metálica.

Teniendo en cuenta que los electrolitos gel con tiempos de fabricación más cortos son más aplicables desde un punto de vista práctico, los siguientes experimentos de caracterización se centran en geles con un tiempo de curado de 1 h. En la **Figura 4.7** se muestran las imágenes de la adaptabilidad de la celda con electrolito gel sobre las superficies irregulares correspondientes a 180° y 107° . En la **Tabla 4.2** se resumen los resultados obtenidos de los ensayos realizados. Se aprecia una buena estabilidad y mojabilidad para todos los electrolitos gel estudiados en una superficie plana (180° , **Figura 4.7-a y c**), sin mostrar roturas o rebabas visibles. Sin embargo, los geles con 1% de agar o más, muestran dificultades para mojar satisfactoriamente las superficies irregulares estudiadas (**Figura 4.7-b**), donde son evidentes los problemas de fragilidad y adaptabilidad señalados dentro de la elipse. Por otro lado, un aumento en el contenido de glicerol mejora la adaptabilidad y mojabilidad de los electrolitos gel con 0,5% de agar (**Figura 4.7-c y -d**). Estos resultados están de acuerdo con las propiedades mecánicas de los mismos (**Figuras 4.2 y 4.4**), teniendo en cuenta que los electrolitos gel con alto contenido de agar y baja concentración de glicerol son duros y no muy deformables, mientras que los geles con alto contenido de glicerol son menos quebradizos y más deformables, después de un tiempo de curado de 1 h.

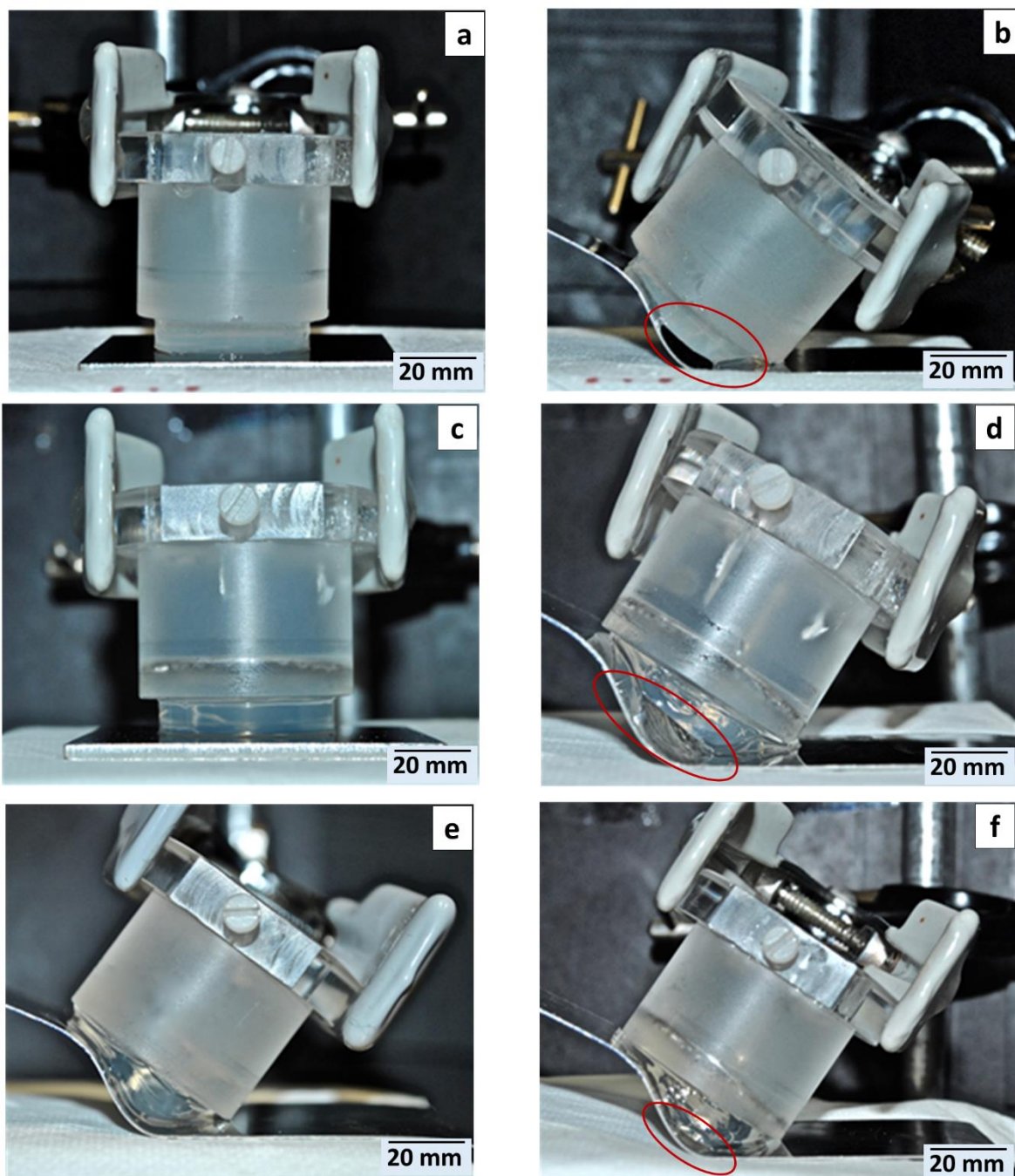


Figura 4.7. Imágenes de la mojabilidad de los diferentes electrolitos sobre superficies metálicas, curados durante 1 h: (a) 1% agar + 0% glicerol 180°; (b) 1% agar + 0% glicerol 107°; (c) 0,5% agar + 20% glicerol 180°; (d) 0,5% agar+ 20% glicerol 107°; (e) 0,5% agar+ 50% glicerol 107°; (f) 0,5% agar+ 70% glicerol 107°.

Para los geles con un bajo contenido de glicerol, la rotura puede estar relacionada con su baja resistencia mecánica, que es incapaz de soportar la fuerza aplicada para alcanzar una deformabilidad adecuada que permita una buena mojabilidad en superficies tan irregulares. Para los geles con alto contenido de glicerol (**Figura 4.7-f**), el fallo puede estar relacionado con un

curado insuficiente después de 1 h. En ninguno de los casos, estas composiciones de geles se pueden utilizar cuando se pretenden estudiar piezas con este tipo de geometrías.

La mejor adaptabilidad y estabilidad en el estudio sobre superficies irregulares se consiguió para geles con una concentración de glicerol entre 40% y 60% (**Figura 4.7-e**). Estos resultados muestran claramente que se pueden formular diferentes geles dependiendo de la complejidad de la superficie. La ventaja que poseen estos geles de agar en cuanto a la mojabilidad sobre el metal es que, como ya se ha explicado en el capítulo 1, los mismos experimentan pérdidas espontáneas de agua. Este fenómeno, conocido como sinéresis ^[9,10], puede contribuir a asegurar el buen contacto entre el metal y el electrolito en las medidas electroquímicas, lo cual es ideal para estudiar superficies rugosas y porosas sin que el mal contacto entre el sustrato metálico y el gel sea un problema.

Tabla 4.2. Mojabilidad de los electrolitos gel sobre superficies con diferentes ángulos. ✓: buena; X: mala.

Composición de los electrolitos gel	180°		156°		107°	
	Mojabilidad	Estabilidad	Mojabilidad	Estabilidad	Mojabilidad	Estabilidad
1% agar+0% glicerol	✓	✓	✓	X	X	X
0,5% agar+20% glicerol	✓	✓	✓	✓	✓	X
0,5% agar+30% glicerol	✓	✓	✓	✓	✓	X
0,5% agar+40% glicerol	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,5% agar +50% glicerol	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,5% agar +60% glicerol	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,5% agar +70% glicerol	✓	✓	✓	✓	✓	X

4.1.3. Influencia de la velocidad de enfriamiento durante la fabricación de los electrolitos gel.

Las propiedades visco-elásticas de los electrolitos gel dependen de su microestructura, así como de la interacción entre las hélices de agarosa. Estos factores pueden modificarse

mediante parámetros de procesamiento, como la velocidad de enfriamiento^[11]. Para determinar la influencia de la velocidad de enfriamiento en las propiedades mecánicas de los geles, e investigar si las condiciones de almacenamiento tienen un efecto significativo sobre las mismas, se realizaron ensayos de reología durante el proceso de curado de los mismos. Para ello, se eligieron composiciones de gel con el mínimo contenido de agar estudiado (0,5%) y para evaluar el efecto del glicerol se eligió un contenido bajo, uno medio y uno alto (30, 50 y 70%). Las medidas consistieron en evaluar la viscosidad de los electrolitos gel en función de la temperatura en un rango de 80 a 20 °C. Además, para determinar si la velocidad de enfriamiento modifica las propiedades reológicas de los geles, se ha estudiado un intervalo de velocidades de enfriamiento de 1, 2 y 3 °C/min. Estas velocidades coinciden con la velocidad de enfriamiento cuando el proceso se realiza espontáneamente en el laboratorio que se encuentra alrededor de 1,5 °C/min.

La **Figura 4.8** muestra la variación en la viscosidad en función de la temperatura para los electrolitos gel enfriados a 2 °C/min, pues los resultados no mostraron diferencias significativas para las velocidades de enfriamiento estudiadas. En la misma, se pueden identificar dos regiones distintas para geles con 30% y 50% de glicerol. En primer lugar, la región A, en la que la pendiente es casi plana, que corresponde a la etapa previa al inicio del ordenamiento de la agarosa. En segundo lugar, la región B, en la que se observa un aumento marcado de la viscosidad, que puede identificarse con el proceso de ordenación y agregación de las hélices de agarosa^[12]. Durante esta segunda etapa, la viscosidad aumenta como resultado de la formación de pequeños núcleos de gel y del incremento constante tanto en número como en fracción de volumen de las partículas formadas^[13,14].

Los geles con un 30% de glicerol saturan las medidas de viscosidad antes de alcanzar los 20 °C, es decir, el equipo es incapaz de tomar medidas fiables, lo que significa que la solidificación total de los mismos se ha alcanzado antes de llegar a esa temperatura. Este comportamiento, unido a los valores de viscosidad alcanzados a 25 °C (**Figura 4.8**) confirma que el proceso de gelificación es más rápido en geles con bajo contenido en glicerol (30%). Sin embargo, para geles con 70% de glicerol, sólo se puede identificar la región A. Este comportamiento es una respuesta a una separación de fases que ocurre cuando la concentración de glicerol es muy elevada y podría estar relacionado con los problemas de curado observados para este gel en los ensayos

mecánicos (**Figura 4.4**). Por ello, las viscosidades resultantes para los geles con un 70% de glicerol, tienden a valores entre la viscosidad del glicerol y la viscosidad del agua (1 y 0,001 Pa·s, respectivamente ^[15]), sugiriendo que la medida fue tomada del líquido sinérgico que se encontraba encima del gel. En este caso, la proximidad de las zonas de unión entre las moléculas de agarosa es insuficiente para producir un aumento de la viscosidad. Además, la mayor solubilidad del agar en agua que en glicerol dificulta el movimiento de las hélices y limita la unión posterior. Estos resultados están relacionados con el hecho de que la solubilidad del agar es mayor en agua que en una mezcla de agua y poliol ^[5], por lo cual, el reducido grado de solvatación del agar en un disolvente de agua-glicerol cambia la transición de la ordenación, lo que puede conducir a velocidades más rápidas de agregación del polímero ^[16].

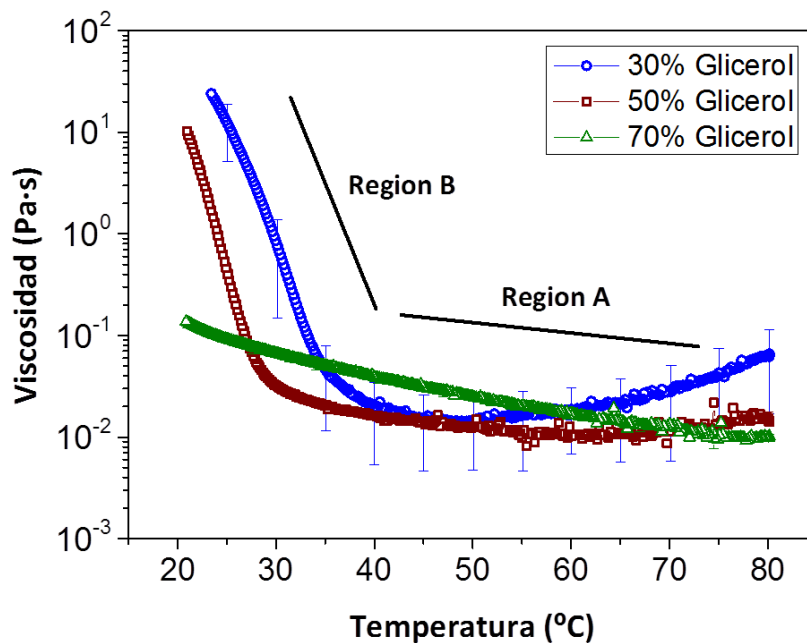


Figura 4.8. Viscosidad en función de la temperatura durante la fabricación de los geles, empleando una velocidad de enfriamiento de 2 °C/min, para geles con una composición de agar de 0,5% y 30, 50 y 70% de glicerol.

En la **Tabla 4.3** se recogen los valores de las temperaturas de gelificación obtenidas para las tres velocidades de enfriamiento estudiadas en función del contenido en glicerol para geles con un 0,5% de agar. Los valores de la temperatura de gelificación se pueden obtener a partir de mediciones del módulo elástico y el módulo viscoso, parámetros que se obtienen también de las medidas realizadas durante el enfriamiento. Estos valores coinciden con los cambios de viscosidad en la **Figura 4.8**. Los valores de temperatura de gelificación observados en la **Tabla 4.3** confirman, tal y como se ha explicado anteriormente, que la gelificación en los geles con bajo

contenido en glicerol se alcanza antes y a temperaturas más elevadas que en los geles con alto contenido en glicerol.

Tabla 4.3. Temperatura de gelificación en función de la velocidad de enfriamiento para los electrolitos gel con un 0,5 % de agar y diferentes contenidos de glicerol (30 y 50%).

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Contenido de glicerol (%)	
	30	50
1	47 ± 4	28,5 ± 0,5
2	39 ± 6	27,4 ± 0,2
3	40 ± 2	27 ± 2

Por otra parte, las viscosidades presentadas por los geles estudiados (0,5% de agar y 30%, 50% y 70% de glicerol, **Figura 4.8**) a la temperatura que se vierten en la celda electroquímica o molde (40 °C) son similares, y resultan adecuadas para asegurar un buen llenado de la celda o molde, independientemente del contenido de glicerol.

En general, se demostró que, durante la fabricación de los geles, la temperatura final alcanzada es más importante que la velocidad de enfriamiento en las propiedades mecánicas de los mismos. Por lo cual, las propiedades mecánicas de los geles pueden considerarse independientes de la velocidad de enfriamiento dentro del intervalo considerado. Los geles estudiados con un contenido de glicerol de hasta 50% obtienen una estructura estable rápidamente al ser enfriados hasta temperatura ambiente.

4.2. Análisis termogravimétrico.

Con el fin de determinar la estabilidad térmica de los electrolitos gel y las diferencias en función del contenido en glicerol, se realizó el análisis termogravimétrico de los electrolitos con un 0,5% de agar y 0, 30%, 50% y 70% de glicerol. La **Figura 4.9**, muestra los resultados del agar en polvo, el glicerol y de la mezcla 0,5% agar+agua. Las curvas obtenidas para los electrolitos gel con 0, 30, 50 y 70% de glicerol se muestran en la **Figura 4.10**. Las concentraciones de agar se mantuvieron en 0,5% y, además, se evaluó el efecto de emplear una sal u otra, cambiando en el gel con un 50% el 0,5% de NaCl por el 1% de KClO₄. El tiempo de curado de todos los geles fue de 1 h.

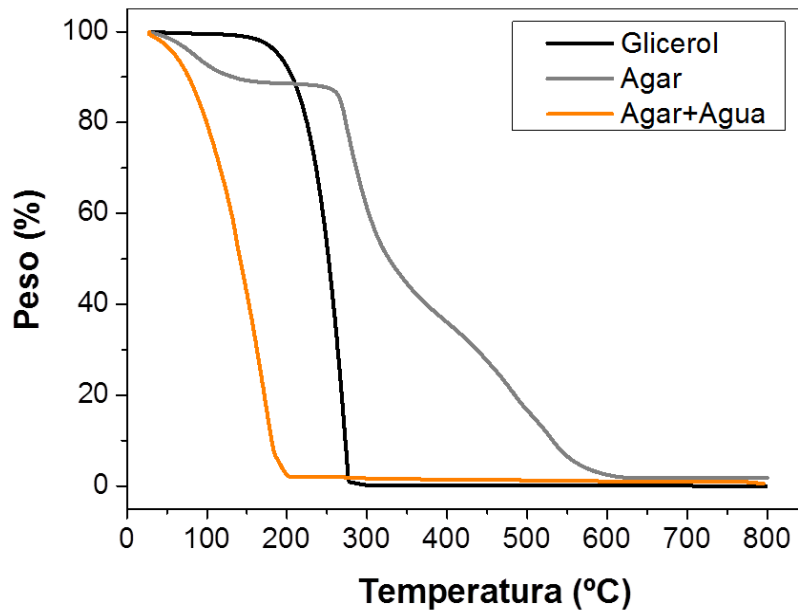


Figura 4.9. Curvas termogravimétricas correspondientes a los reactivos: agar, glicerol y electrolito gel (agar+agua).

La curva termogravimétrica del glicerol (**Figura 4.9**) es simple y solo presenta una transición. Estos resultados están de acuerdo con la literatura ^[17]. La descomposición de la muestra en un 95% de su masa se produce en un intervalo de temperaturas comprendido entre 140 y 280 °C, después de la cual, no hubo más pérdida de masa a pesar del calentamiento adicional. El 5% restante puede deberse a la formación de constituyentes inorgánicos de cenizas.

El polvo de agar, también representado en la **Figura 4.9**, presenta una ligera pérdida de peso alrededor del 12%, la cual se registra entre 25 y 175 °C y corresponde a la pérdida de agua libre presente en la muestra, tal y como se ha explicado en la literatura ^[18,19]. Además, se observa una pérdida de masa acentuada del 52% en la región de 250-390 °C y del 34% entre 400-620 °C, relacionada con la descomposición de la muestra. La mezcla de agar y agua, sin glicerol (0%), presenta también solo una transición. Con una pérdida del 95% de su masa en un intervalo que abarca desde 25 a 180 °C, esta transición se relaciona con el agua presente en la muestra.

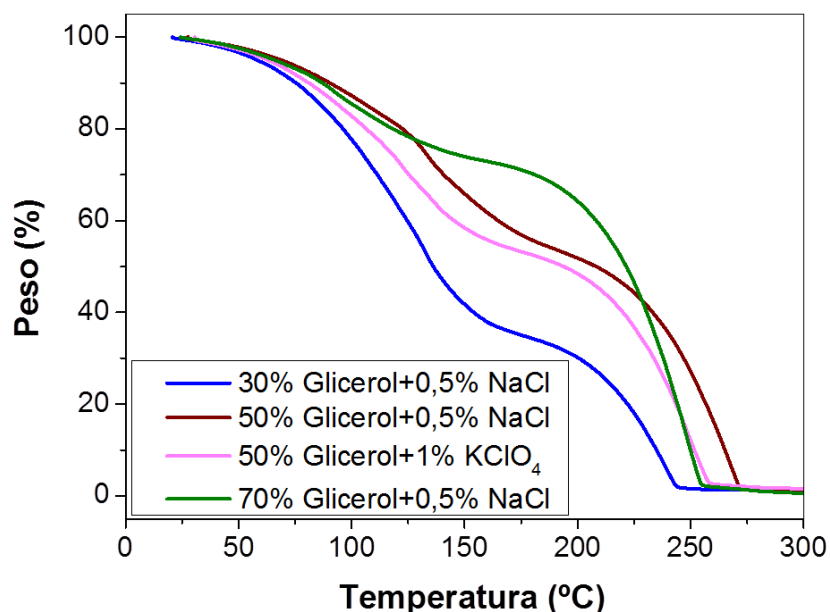


Figura 4.10. Curvas termogravimétricas para electrolitos gel con un 0,5% de agar en función del contenido de glicerol.

Por otra parte, con la adición de glicerol parece haber dos estructuras en los geles, una basada en agua o gel y otra formada con glicerol y agar, pues los electrolitos gel representados en la **Figura 4.10** muestran dos regiones principales de pérdida, una que corresponde con la transición de menor temperatura y que coincide con la curva de agar+agua (curva amarilla **Figura 4.9**) y otra atribuida a la transición de mayor temperatura que corresponde con la curva del glicerol (curva negra **Figura 4.9**). De esta forma, los electrolitos con 30% de glicerol experimentan una pérdida de peso del 65% entre 25-180 °C y a continuación una descomposición que ocurre en la región de 180-250 °C. Para geles con un 50% de glicerol, al principio se produce una pérdida de peso del 45% en el mismo rango de temperaturas, luego la descomposición de la muestra principal ocurre en la región de 190-280 °C. Por último, los electrolitos gel con un 70% de glicerol muestran una pérdida de masa del 26% hasta 150 °C más lenta y menos acentuada que la de los geles anteriores. Por lo tanto, en todos los casos, la primera pérdida de peso se asocia al contenido inicial de agua de los electrolitos en fase gel, atribuida a la pérdida de agua presente en los mismos ^[20]. La segunda pérdida debido a la temperatura de descomposición, que tiende a la del glicerol puro, se cree que es el resultado de la descomposición del gel, el cual está formado fundamentalmente por glicerol (para geles con un 50 y 70% de plastificante).

Esto indica que la estabilidad térmica de los geles aumenta hasta un contenido de glicerol del 50% sin ningún efecto adicional. Estos resultados son coherentes con las propiedades mecánicas de los diferentes geles explicados en la sección 4.1.1 y con un estudio encontrado en la literatura para geles de agar con glucosa y glicerol ^[21], en el que la adición excesiva de polioles disminuye el módulo de Young, tal y como se observó para los electrolitos gel con un 70% de glicerol. Este fenómeno se asocia a la idea de que adiciones elevadas de glicerol provocan un aumento en la libertad de rotación de los enlaces paralelos, volviendo la estructura de los geles de agar menos estable térmicamente ^[22]. Además, la **Figura 4.10** confirma que el empleo de adiciones de NaCl o KClO₄ en las concentraciones estudiadas no produce ningún efecto significativo sobre las propiedades térmicas de los geles.

Además, en la **Figura 4.10** se puede apreciar que la temperatura de inicio de descomposición de los geles se encuentra alrededor de los 90 °C. Si se realiza una comparación de esta temperatura respecto a las temperaturas de gelificación determinadas en el apartado anterior en torno a los 40 °C, se puede observar una clara histéresis. Los geles de agar muestran histéresis térmica masiva, atribuida a la formación de grandes agregados de agarosa que permanecen estables a temperaturas mucho más altas que aquellos en los que se forman hélices individuales durante el enfriamiento ^[23,24].

En general, los electrolitos gel desarrollados presentan muy buena adaptabilidad, especialmente a elevadas concentraciones de glicerol, volviéndose mecánicamente inestables cuando las temperaturas aumentan. Esto indica que para las formulaciones optimizadas, estos geles no podrían ser útiles para ensayos de corrosión que implican un calentamiento a temperaturas por encima de la temperatura ambiente; como por ejemplo, la resistencia a corrosión por picaduras o bajo tensión a temperaturas críticas ^[25], o para la realización de estudios sobre superficies metálicas expuestas a altas temperaturas.

4.3. Conductividad iónica de los electrolitos gel.

La σ de los electrolitos gel es una de las propiedades determinantes para elegir la composición adecuada al estudiar el comportamiento a corrosión de los metales. Es importante

obtener un electrolito conductor que permita el flujo de iones y no cambie los mecanismos de corrosión. La σ de los geles depende de varios factores, como la concentración, los tipos catiónicos o aniónicos de portadores de carga, la movilidad de los portadores de carga y la temperatura ^[20]. En la **Figura 4.11** se resumen los valores de σ obtenidos para los electrolitos estudiados en el apartado 4.1.1 con un 0,5% de agar y diferentes contenidos de glicerol, empleando un 0,5% de NaCl y 1% de KClO₄ a temperatura ambiente. Además, en la **Figura 4.11** se han incluido como referencia los valores obtenidos para electrolitos líquidos con las mismas concentraciones de sales (0,5% NaCl y 1% KClO₄), con el objetivo de obtener un valor de σ similar al de las disoluciones salinas líquidas usadas comúnmente como electrolitos. Aunque las sales contribuyen a aumentar la σ , no se consideraron aumentar estas concentraciones, pues tal y como se ha explicado anteriormente en lo que respecta al NaCl, no interesaba para este estudio un medio más corrosivo. Por otro lado, la baja solubilidad del KClO₄, especialmente en electrolitos con altas concentraciones de glicerol, no admite aumentar la concentración en los geles. Por esta razón, tampoco se estudiaron geles con KClO₄ y concentraciones mayores del 50% de glicerol.

Como se observa en la **Figura 4.11**, el gel formulado solo con agar y cualquiera de las sales, presenta una σ bastante similar e incluso un poco mayor que la medida para las disoluciones líquidas con concentraciones salinas similares. Este comportamiento se puede explicar debido a que aunque la cantidad de agar añadido es muy reducida, además de agarosa (que es un efectivo gelificante, como se ha explicado anteriormente en el apartado 1.2 del presente documento), el agar también contiene agarpectina, que tiene un comportamiento iónico y contribuye a la conductividad de los geles ^[26]. En cambio, la σ de los geles con plastificante es algo más baja que la de los electrolitos líquidos con cantidades similares de sales disueltas, pero el cambio no es muy significativo, pues como se puede apreciar el gel menos concentrado de glicerol (20%) con NaCl, muestra una σ de aproximadamente 7 mS cm⁻¹ y la disolución líquida con NaCl tiene una σ de 9 mS·cm⁻¹. El responsable de esta disminución en los geles parece ser el glicerol, puesto que además la σ de geles con 30% de glicerol es aproximadamente el doble de la σ de los geles con 50% de glicerol. En algunas referencias bibliográficas consultadas, los plastificantes se utilizan para aumentar la conductividad de los electrolitos poliméricos sólidos ^[20,27], pero la presente investigación está enfocada a geles con un alto contenido de agua, donde la movilidad de los

portadores de carga es más fácil que a través del glicerol. Sin embargo, el uso de glicerol en las formulaciones, a pesar de aumentar la resistividad de los geles, es esencial para mejorar las propiedades mecánicas de los mismos y proporcionar la plasticidad requerida para muchas de sus aplicaciones finales, tal y como se ha discutido en el apartado 4.1.1, por lo cual no se puede omitir su aporte en la composición.

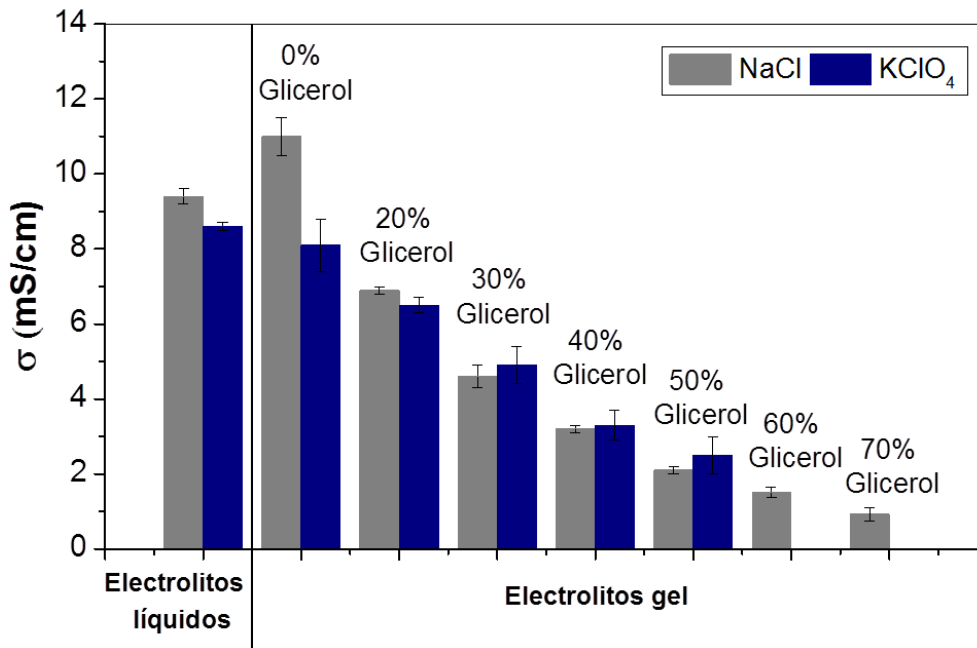


Figura 4.11. σ de los electrolitos con 0,5% de agar, 0,5% de NaCl o 1% de KClO₄ a temperatura ambiente para electrolitos gel y para los líquidos con las concentraciones de sal estudiadas.

Por otra parte, los resultados de la **Figura 4.11** también demuestran que el efecto causado en la σ de un medio dado por la adición de 1% de KClO₄ es similar a la causada por la adición de 0,5% de NaCl. Teniendo en cuenta esta conclusión, y para verificar el modelo de σ que gobierna en estos sistemas, se ha medido la dependencia de σ vs la temperatura para una selección de geles, durante el enfriamiento en el intervalo de temperatura comprendido entre 80-30 °C. Los resultados se muestran en la **Figura 4.12**.

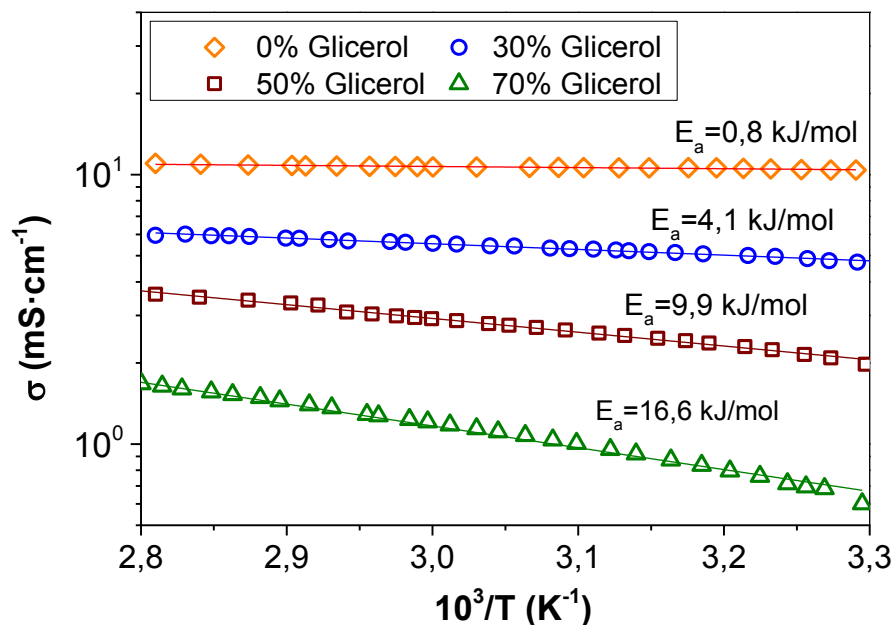


Figura 4.12. Efecto de la temperatura y la concentración de glicerol en la variación de σ de los electrolitos gel con una concentración de 0,5% agar y 0,5% NaCl durante el proceso de enfriamiento.

La **Figura 4.12** muestra, además, el ajuste lineal según el modelo de Arrhenius. En la misma, se puede observar que la disminución de la temperatura conduce a una disminución en el σ de todos los geles. La calidad del ajuste sugiere que la mayor contribución a la σ de los geles procede del salto de iones entre sitios de coordinación ^[28,29]. Los iones principalmente provienen de la sal añadida, aunque no puede descartarse una cierta contribución por parte del agar, debido a su contenido en agarpectina. Sin embargo, los cambios en la σ también pueden verse afectados, aunque en menor medida, por el movimiento segmentario de las cadenas de polímero, como lo sugiere el modelo de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) ^[30]. Este modelo describe la forma de la gráfica de σ vs temperatura más similar a la curva obtenida para el gel con un contenido de glicerol del 70%. (**Figura 4.12**). La contribución a la conductividad de ambos modelos se ha demostrado en la bibliografía consultada ^[20,31,32].

A partir del ajuste lineal de los datos experimentales empleando la ecuación de Arrhenius expuesta en el capítulo 3 (**Ecuación 3.5**), se obtuvieron los valores de E_a , los cuales también se han incluido en la **Figura 4.12**. En la misma, se puede observar la tendencia a aumentar de la E_a a medida que aumenta el contenido de glicerol, lo cual podría estar relacionado con una menor movilidad de los portadores de carga debido al aumento en el número de zonas de unión en los electrolitos gel al aumentar la concentración de glicerol, lo cual se ha observado y explicado

también anteriormente en las propiedades mecánicas de los geles (apartado 4.1.1). Por lo tanto, aunque el glicerol ha demostrado ser un aditivo interesante para lograr una buena adaptabilidad de los electrolitos gel sobre la superficie metálica, también tiene una influencia perjudicial sobre la σ , debido a la estructura compacta que forman el agar y el glicerol en el gel en comparación con la del agua.

4.4. Oxígeno disuelto y pH de los electrolitos gel.

La capacidad de los geles para disolver el oxígeno ^[33] es otro factor importante a tener en cuenta a la hora de caracterizar los electrolitos, debido a que este parámetro podría afectar significativamente los procesos de corrosión o pasivación de los metales, específicamente cuando se trata de metales activos como el acero al carbono y el galvanizado. Los resultados obtenidos de las medidas de estos parámetros llevadas a cabo en geles y en electrolitos líquidos permiten una mejor comprensión de los resultados alcanzados con otras técnicas que se muestran en los capítulos posteriores.

La **Figura 4.13** muestra los resultados comparativos obtenidos para las cantidades de oxígeno disuelto en electrolitos gel y en electrolitos líquidos para comparar. Los valores obtenidos para los electrolitos líquidos están de acuerdo con los encontrados en la literatura para disoluciones alcalinas con la misma cantidad de aniones de Cl^- ^[34]. Se puede observar que los electrolitos gel presentan una menor capacidad de disolver el oxígeno en comparación con la de los electrolitos líquidos. En los electrolitos gel, las cantidades medidas de oxígeno son aproximadamente la mitad de las determinadas para disoluciones líquidas. Esta disminución en la solubilidad del O_2 para los geles parece estar relacionada principalmente con la presencia de agar, ya que el aumento en el contenido de glicerol del 30 al 50% no parece afectar los valores. La naturaleza de la sal añadida (0,5% de NaCl o 1% de KClO_4) tampoco parece afectar a estos resultados. Esta disminución en la concentración de O_2 no debe tener un efecto previsible sobre la cinética de corrosión en el acero inoxidable, debido a que es un material pasivo donde el proceso que controla la velocidad de corrosión es la reacción anódica. Sin embargo, el menor contenido de O_2 en el electrolito gel sí podría ejercer influencia sobre aquellos procesos donde la reducción de O_2 sea la reacción que controle el proceso.

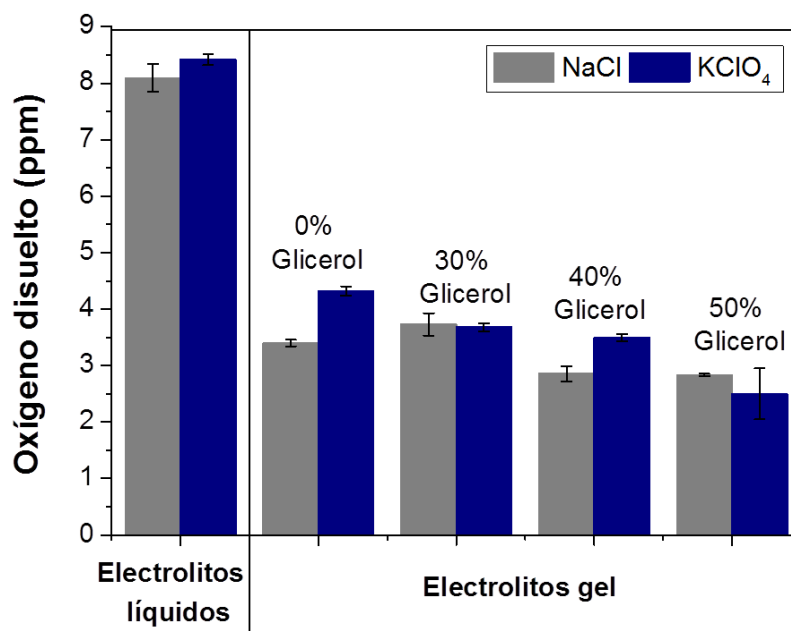


Figura 4.13. Cantidades de oxígeno disuelto en los electrolitos gel con concentraciones de glicerol optimizadas (30, 40 y 50% en peso). Se incluyen además electrolitos líquidos y electrolito gel sin glicerol a modo de comparativa.

El efecto del pH del electrolito es otro de los factores que mayor influencia ejerce en el comportamiento a corrosión de los materiales. En la **Tabla 4.4** se recogen los valores de pH medidos en los electrolitos gel en función del contenido en glicerol y de la sal añadida, para geles elaborados con un 0,5% de agar. Los valores tabulados (**Tabla 4.4**) se encuentran muy cerca de la neutralidad para ambas sales, aunque una acidificación muy leve puede apreciarse a medida que aumenta la concentración de glicerol, compuesto cuyo valor de pH se encuentra alrededor de 5. Sin embargo, esta ligera disminución no debería afectar el comportamiento electroquímico de los materiales metálicos estudiados, lo cual se analizará más adelante.

Tabla 4.4. pH de los electrolitos gel con 0,5% de agar, 0,5% de NaCl ó 1% de KClO₄ y diferentes concentraciones de glicerol.

Contenido de glicerol (%)	pH
0	7,1 ± 0,3
20	6,9 ± 0,2
30	6,8 ± 0,4
40	6,6 ± 0,1
50	6,5 ± 0,4
70	6,2 ± 0,3

4.5. Conservación de los electrolitos gel

En la **Figura 4.14** se ha representado la masa ganada en función de la composición del electrolito gel durante una semana mientras se encontraba almacenado en condiciones controladas de temperatura y humedad, a 20 °C y 80% HR. Al observar la **Figura 4.14**, relacionada con el porcentaje de la masa total ganada pasados los 7 días, se puede apreciar que el comportamiento varía ascendentemente con el aumento del contenido de glicerol. Esto quiere decir que los geles con un mayor contenido de glicerol absorben más agua que los de menor contenido de plastificante. Este comportamiento, en el caso de los geles con alto contenido en glicerol, está relacionado con el hecho de que el agar, al ser un hidrocoloide, necesita de un disolvente como el agua para formar el gel, por lo cual, absorberá el agua necesaria del ambiente hasta alcanzar el equilibrio termodinámico ^[7]. Además, el glicerol es un compuesto higroscópico que también puede contribuir a la absorción de agua.

En el caso del gel sin glicerol, debido al elevado contenido de agua inicial de su formulación (en torno al 99%), experimenta una pérdida de masa en lugar de una ganancia a lo largo del experimento. Al presentar la misma concentración de agar que las anteriores, pero abundante agua, dispone de suficiente disolvente para curar, y el equilibrio con el 80% de HR del ambiente le lleva a perder agua. Otros autores ^[35] describen este proceso como resultado de la presencia de dos fases de diferente concentración de agarosa entre la superficie y el interior de los geles, la cual va cambiando cuando la superficie se seca, provocando que la concentración dentro del gel también cambie para restablecer el equilibrio. Este ajuste continuo de la concentración de la disolución interna puede evitar la contracción del gel, pero un cambio brusco de concentraciones, unido a las fuerzas ejercidas por la disolución dentro del gel, puede causar grietas dando lugar a que se produzca la sinéresis, como resultado de la migración de la disolución interna o disolvente a través de estas grietas hacia la superficie.

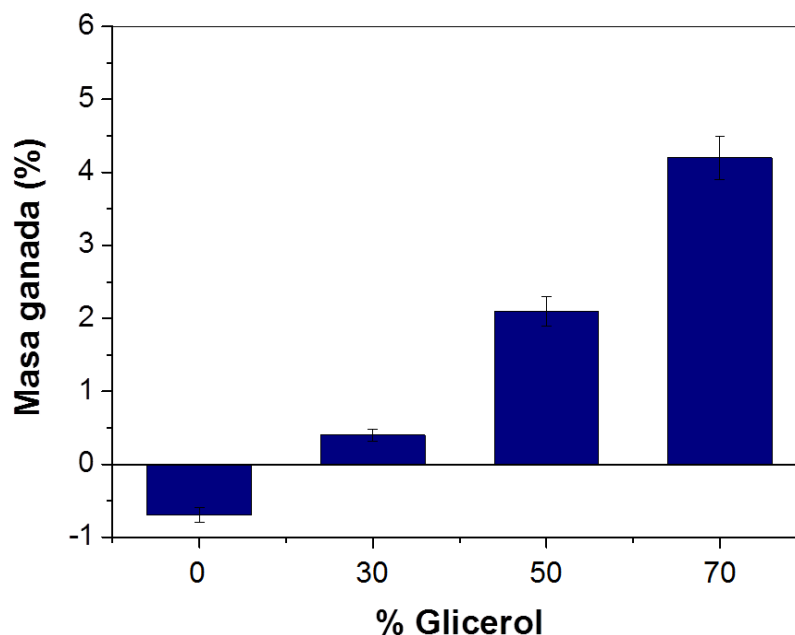


Figura 4.14. Masa ganada total por los electrolitos gel con un 0,5% de agar y 0,5% de NaCl en función del contenido en glicerol.

La razón por la cual la sinéresis, fenómeno durante el cual el exceso de agua no ligada químicamente sale de la matriz del gel (explicado en el capítulo 1), se observa a menudo a bajas temperaturas, puede deberse a la lenta evaporación del agua ^[35], en algunos casos propiciada por la presión ejercida sobre la superficie metálica durante el uso de los electrolitos, por un exceso de agua en la estructura del gel. En la **Figura 4.15** aparece la evolución diaria de la masa en el período estudiado. En la misma se puede ver que a medida que aumenta el contenido de glicerol en los electrolitos gel y disminuye el de agua, la adsorción es mayor. Los geles sin glicerol experimentan una pérdida de agua hasta el quinto día, donde se observa un punto de inflexión a partir del cual comienza a ganar agua. En este caso, es lógico relacionar el comportamiento con el abundante contenido de agua presente y con la tendencia de los geles a ajustar su concentración. Por otro lado, los geles con un 30% de glicerol muestran una ganancia de agua al inicio del período para posteriormente estabilizarse, mientras los del 50% experimentan una ganancia de masa casi constante durante todo el periodo de ensayo. Por último, en los geles con 70% de glicerol, la absorción de agua es un poco mayor los primeros dos días y posteriormente se estabiliza hasta el día 7.

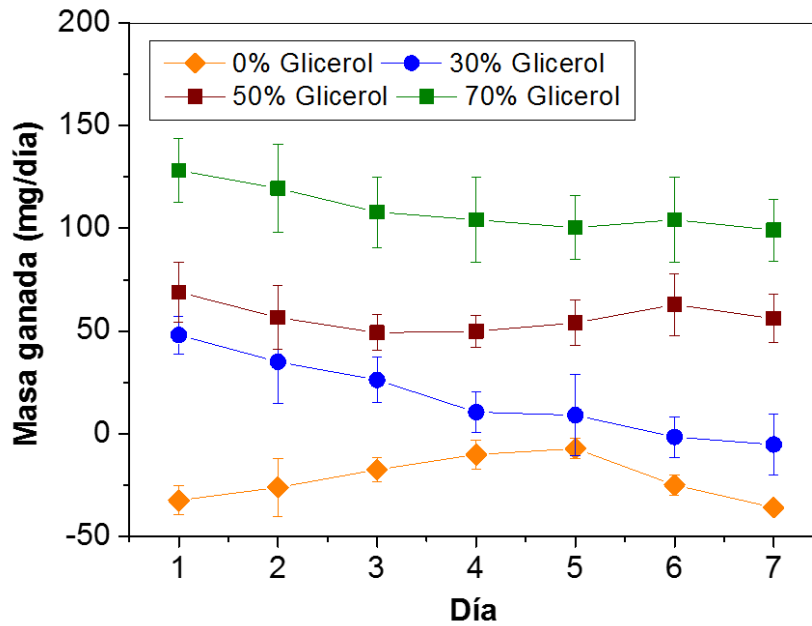


Figura 4.15. Evolución diaria de la masa para los electrolitos gel con un 0,5% de agar y 0,5% de NaCl en función del contenido en glicerol durante 7 días.

Desde el punto de vista de la estabilidad de los geles pasados los 7 días, en ningún caso las condiciones estudiadas fueron las ideales para su conservación, aunque los geles con un 50% de glicerol fueron los que mejor conservaron sus propiedades. En la **Figura 4.16** se incluyen fotos de los geles con un 0% y un 70% de glicerol, donde se puede percibir que pasado el tiempo de estudio, las probetas con bajo contenido en glicerol adquirirían una consistencia frágil con tendencia quebradiza por la pérdida de elasticidad, tal y como evidencia la grieta que se observa en la **Figura 4.16-a**. Por otro lado, las probetas con mayor contenido de glicerol, eran prácticamente inutilizables por su hinchamiento y pérdida de estabilidad física debido a la abundante absorción de agua (**Figura 4.16-b**). Sin embargo, al observar la **Figura 4.15** se puede apreciar una estabilización de la pérdida de agua para el gel con un 30% de glicerol, cuyo valor se encuentra muy cercano a 0 en el cuarto y quinto día. Teniendo en cuenta estos resultados, el gel con un contenido de glicerol del 30% es el que mejor se comporta desde el punto de vista gravimétrico, pero sin embargo no se considera recomendable mantenerlo más de 48 h bajo las condiciones estudiadas (20 °C y 80% HR), pues como se ha observado en los resultados del análisis de textura (apartado 4.1.1), las propiedades mecánicas (**Figura 4.4**) no se ven afectadas después de 24 h de curado para geles con una composición de entre 20-50% de glicerol, pero después de una semana estas propiedades tienden a disminuir como consecuencia de la adsorción de agua (**Figura 4.5**).

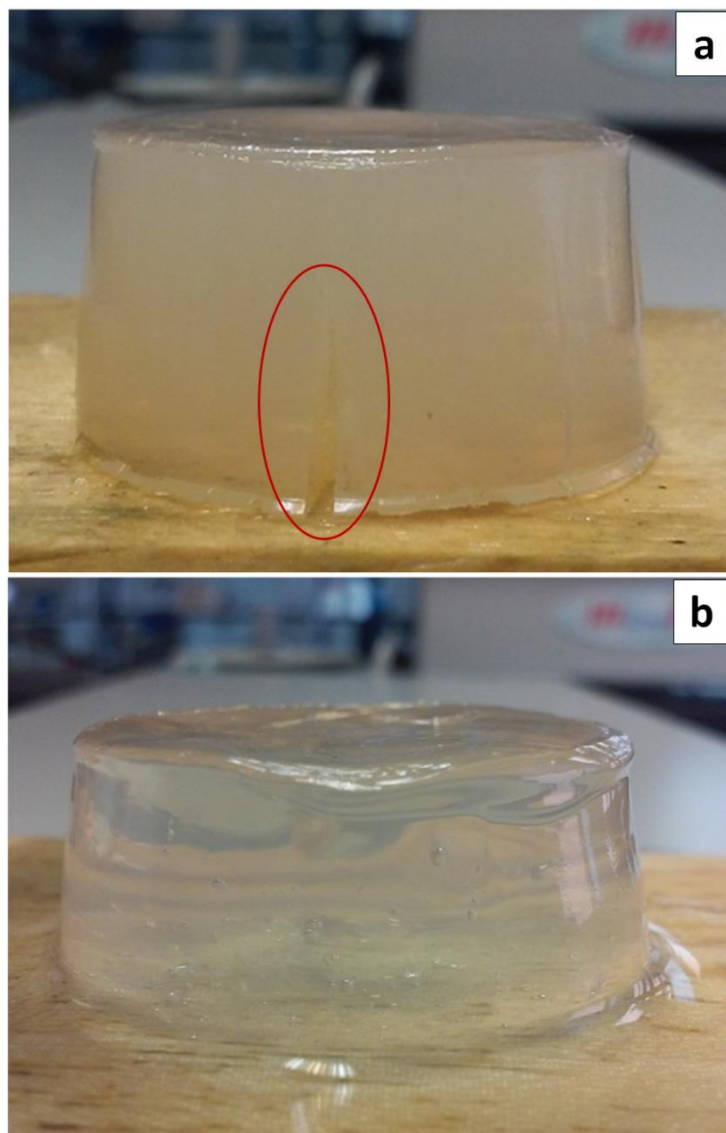


Figura 4.16. Imágenes de los geles después de 7 días de curado bajo condiciones de temperatura y humedad de 30°C y 80% respectivamente: (a) gel con 0% glicerol; (b) gel con 70% glicerol.

Por otro lado, aunque se conoce que los geles de agar son un medio de cultivo perfecto para los microorganismos ^[36], no se observó la presencia de mohos en las probetas a lo largo del tiempo de ensayo, lo cual permitiría el empleo de los geles sin la necesidad de utilizar fungicidas u otros productos para evitarlos.

4.6. Conclusiones parciales.

En el presente capítulo, se formularon varias composiciones de geles basados en agar, adicionando diferentes concentraciones de plastificante, para ser empleados como electrolitos

en una celda electroquímica. Al evaluar diferentes propiedades, las conclusiones principales son las siguientes:

- ✓ Los electrolitos gel con contenidos de agar mayores del 2,5% en peso necesitan un gran esfuerzo para deformarse, mientras que los geles con un 1% de agar muestran poca resistencia mecánica (bajos σ_u y ϵ_u). Sin embargo, los geles con 0,5% de agar y contenidos de glicerol iguales o superiores del 30% muestran adecuada adaptabilidad sobre las superficies estudiadas.
- ✓ Los electrolitos gel, formulados con agar y glicerol mostraron una excelente adaptabilidad y mojabilidad sobre superficies metálicas con geometrías complejas, permitiendo elegir la composición adecuada en dependencia de la complejidad de la misma. Los electrolitos gel con concentraciones de glicerol del 30% o menos se agrietan fácilmente, pero sin embargo los que presentan concentraciones de glicerol de aproximadamente un 40% ó 50%, muestran resultados satisfactorios en todas las geometrías estudiadas.
- ✓ Las propiedades mecánicas (σ_u y ϵ_u) de los electrolitos gel aumentan al aumentar la concentración de plastificante hasta un 50% para tiempos de curado de 1 h.
- ✓ Un tiempo de curado de 1 h es suficiente para que se produzca el curado completo de aquellos geles con concentraciones de glicerol del 50% o inferiores.
- ✓ Los geles de agar muestran claros síntomas de hinchamiento o sinéresis, debido a la absorción o pérdida de agua durante los 7 días de almacenamiento dependiendo del contenido en glicerol. Sólo los geles con contenido medio-alto (50% de glicerol) conservaron sus propiedades al finalizar el período de ensayo.
- ✓ Debido a su estabilidad térmica los electrolitos gel no son factibles para ser usados en estudios a elevadas temperaturas, lo cual depende de la temperatura de descomposición del plastificante empleado, para los geles con elevados contenidos de plastificante (50 y

70%). Temperaturas por encima de 30 °C no son recomendables para ensayos que tengan una larga duración, debido a la pérdida de agua que experimentan los mismos.

✓ La σ de los geles disminuye al aumentar el contenido de glicerol. La σ para geles con un 20% de glicerol es similar a la que presentan los electrolitos líquidos convencionales. Sin embargo, los geles con 50% o más de glicerol tienen una resistividad significativamente más alta, lo cual podría afectar el desarrollo de los procesos de corrosión.

✓ El contenido de oxígeno disuelto en los electrolitos gel con 0,5% agar es la mitad que el que se disuelve en los electrolitos líquidos convencionales. La concentración de plastificante no parece afectar a la solubilidad de oxígeno en el electrolito.

✓ Los electrolitos gel permiten usar NaCl o KClO₄ indistintamente, dependiendo de la corrosividad del medio deseada para los estudios.

4.7. Bibliografía.

- [1] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente, B. Ramirez Barat, A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 16-19.
- [2] B. Ramírez Barat, E. Cano, The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 751-762.
- [3] D. Nordqvist, T.A. Vilgis, Rheological Study of the gelation process of agarose-based solutions, *Food Biophys.* 6 (2011) 450-460.
- [4] K. Nishinari, S. Koide, P.A. Williams, G.O. Phillips, A zipper model approach to the thermoreversible gel-sol transition, *J. Phys* 51 (1990) 1759-1768.
- [5] K. Nishinari, M. Watase, Effects of polyhydric alcohols on thermal and rheological properties of polysaccharide gels, *J. Agric. Biol. Chem.* 51 (1987) 3231-3238.
- [6] S.A. Foord, E.D.Y. Atkins, New X-ray diffraction results from agarose: Extended single helix structures and implications for gelation mechanism, *Biopolymers* 28 (1989) 1345-1365.
- [7] T. Hirotsu, Theory of swelling. In: Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushini, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, H. Ishida (eds.), *Gels Handbook*, Vol. 1, Cap. 3, Elsevier, 2001 p. 165.
- [8] W.E. Motzer, Perchlorate: Problems, Detection and Solutions, *Environ. Forensics* 2 (2001) 301-311.
- [9] A.M.M. Sousa, H.K.S. Souza, L. Liu, M.P. Gonçalves, Alternative plasticizers for the production of thermo-compressed agar films., *Int. J. Biol. Macromol.* 76 (2015) 138-145.
- [10] S. Yarnpakdee, S. Benjakul, P. Kingwascharapong, Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand, *Food Hydrocoll.* 51 (2015) 217-226.
- [11] I.T. Norton, I.E. Hamilton, Effect of process conditions, and component concentrations on the viscosity of κ -carrageenan and pregelatinised cross-linked waxy maize starch mixed fluid gels, *Food Hydrocoll.* 42 (2014) 355-361.
- [12] A. Gabriele, F. Spyropoulos, I.T. Norton, Kinetic study of fluid gel formation and viscoelastic response with κ -carrageenan, *Food Hydrocoll.* 23 (2009) 2054-2061.

- [13] J.F. Bradbeer, R. Hancocks, F. Spyropoulos, I.T. Norton, Low acyl gellan gum fluid gel formation and their subsequent response with acid to impact on satiety, *Food Hydrocoll.* 43 (2015) 501-509.
- [14] I.T. Norton, D.A. Jarvis, T.J. Foster, A molecular model for the formation and properties of fluid gels, *Int. J. Biol. Macromol.* 26 (1999) 255-261.
- [15] P.N. Shankar, M. Kumar, Experimental determination of the kinematic viscosity of glycerol-water mixtures. *Proc. R. Soc. Lond. A* 444 (1994) 573-581.
- [16] I. Fernández Farrés, I.T. Norton, The influence of co-solutes on tribology of agar fluid gels, *Food Hydrocoll.* 45 (2015) 186-195.
- [17] B. Dou, V. Dupont, P.T. Williams, H. Chen, Y. Ding, Thermogravimetric kinetics of crude glycerol, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2613-2620.
- [18] A.B. Norton, P.W. Cox, F. Spyropoulos, Acid gelation of low acyl gellan gum relevant to self-structuring in the human stomach, *Food Hydrocoll.* 25 (2011) 1105-1111.
- [19] S. Yarnpakdee, S. Benjakul, P. Kingwascharapong, Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand, *Food Hydrocoll.* 51 (2015) 217-226.
- [20] E. Raphael, C.O. Avellaneda, B. Manzolli, A. Pawlicka, Agar-based films for application as polymer electrolytes, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1455-1459.
- [21] K. Nishinari, T. Takaya, W. Mineo, K. Kohyama, Effects of sugars on the gel-sol transition of agarose and k-carrageenan, *Dev. Food Eng.* 206 (1995) 108-110.
- [22] R.M. Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*, Madrid, 2005, Consejo superior de Investigaciones Científicas Madrid, Spain, 2005, Ch.2 p. 27-38.
- [23] Z.H. Mohammed, M.W.N. Hember, R.K. Richardson, E.R. Morris, Application of polymer blending laws to composite gels of agarose and crosslinked waxy maize starch, *Carbohydr. Polym.* 36 (1998) 27-36.
- [24] E. Fernández, D. López, C. Mijangos, M. Duskova-Smrckova, M. Ilavsky, K. Dusek, Rheological and thermal properties of agarose aqueous solutions and hydrogels, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 46 (2008) 322-328.
- [25] ASTM G111-97 (2013), Standard Guide for corrosion tests in high temperature or high pressure environment, or both, ASTM International, Pensilvania, USA, 2013.

- [26] M. Lahaye, C. Rochas, Chemical structure and physico-chemical properties of agar, *Hydrobiologia* 221 (1991) 137-148.
- [27] G.O. Machado, H.C.A. Ferreira, A. Pawlicka, Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3827-3821.
- [28] K. Kreuer, Proton conductivity: materials and applications, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610-641.
- [29] A.C. Nwanya, C.I. Amaechi, A.E. Udounwa, R.U. Osuji, M. Maaza, F.I. Ezema, Complex impedance and conductivity of agar-based ion-conducting polymer electrolytes, *Appl. Phys. A* (2015) 387-396.
- [30] N.A. Stolwijk, M. Wiencierz, C. Hedder, J. Ko, What can we learn from ionic conductivity measurements in polymer electrolytes? A Case Study on Poly (ethylene oxide) (PEO) – NaI and PEO – LiTFSI, *Phys. Chem. B* 116 (2012) 3065-3074.
- [31] D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1404-1408.
- [32] R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, G. Hirankumar, M.S. Bhuvaneshwari, Vibrational, ac impedance and dielectric spectroscopic studies of poly(vinylacetate)-N,N-dimethylformamide-LiClO₄ polymer gel electrolytes, *J. Power Sources.* 134 (2004) 235-240.
- [33] A.Sh. Groisman, N.E. Khomutov, Solubility of oxygen in electrolyte solutions, *Russian Chem. Reviews* 59 (1990) 707-727.
- [34] C. Andrade, C. Alonso, J. Sarría, Influence of relative humidity and temperature on-site corrosion rates, *Mater. Construcc.* 48 (1998) 5-17.
- [35] A. Hayashi, T. Kanzaki, Swelling of agarose gel and its related changes, *Food Hydrocoll.* 1 (1987) 317-325.
- [36] N.C. Hunt, L.M. Grover, Cell encapsulation using biopolymer gels for regenerative medicine, *Biotechnol. Lett.* 32 (2010) 733-742.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de sistemas metal-electrolito gel sobre acero inoxidable con superficie plana

ÍNDICE

CAPÍTULO 5	119
5. Caracterización de sistemas metal-electrolito gel sobre acero inoxidable con superficie plana	119
5.1. Acero inoxidable en estado pasivo.	119
5.1.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de la capa pasiva.	119
5.1.2. Medidas electroquímicas.....	125
5.1.2.1. Efecto del electrolito sobre las propiedades electrónicas de la película pasiva.	126
5.1.2.2. Monitorización del <i>OCP</i>	129
5.1.2.3. Curvas de polarización anódica cíclicas en electrolitos gel con diferentes composiciones.....	131
5.1.2.4. Ensayos electroquímicos no destructivos en electrolitos gel con diferentes composiciones.....	138
5.1.3. Posibilidad de realización de medidas de EN.	143
5.1.3.1. Medidas de EN empleando el modo ZRA.....	143
5.1.3.2. Medidas de EN empleando el modo potencioestático.....	148
5.1.3.3. Medidas de EN empleando el modo galvanostático	156
5.2. Acero inoxidable con picaduras inducidas y oxidado a alta temperatura.	161
5.2.1. Estudio microscópico de las probetas.	161
5.2.2. Ensayos electroquímicos no destructivos.	163
5.3. Conclusiones parciales.....	170
5.4. Bibliografía.	173

CAPÍTULO 5

5. Caracterización de sistemas metal-electrolito gel sobre acero inoxidable con superficie plana.

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización de los electrolitos gel desde el punto de vista de su comportamiento en medidas electroquímicas y su interacción con el acero inoxidable. También se realiza una comparación de los resultados obtenidos con los electrolitos líquidos tradicionales.

Para optimizar la composición del electrolito gel para ensayos electroquímicos, se ha usado el acero inoxidable por su importancia en el mercado y además, por el gran interés que tiene usar electrolitos gel para estudiar su comportamiento frente a la corrosión. Una vez determinada la composición más adecuada para realizar ensayos electroquímicos, se usaron acero al carbono y galvanizado para explorar la posible influencia de los diferentes mecanismos de corrosión en los resultados obtenidos (capítulo 6 de la presente memoria) y se verificará la utilidad de los geles formulados en el estudio de diferentes aplicaciones de claro interés práctico (capítulos 7 y 8 del presente documento).

5.1. Acero inoxidable en estado pasivo.

5.1.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de la capa pasiva.

Con el objetivo de estudiar el efecto de los electrolitos sobre la composición química de las películas pasivas formadas sobre el acero inoxidable AISI 304 y detectar posibles diferencias y paralelismos entre las medidas realizadas en disoluciones líquidas convencionales y los geles, se han realizado medidas de XPS sobre la superficie del inoxidable en forma de chapa cuya composición aparece en la **Tabla 3.1**, antes y después de estar en contacto con los electrolitos. Los geles seleccionados en este estudio son lo que contienen composiciones de un 0,5% en peso

de agar, por ser los que ofrecen mejores propiedades mecánicas tal y como se ha demostrado en el capítulo 4. Para estudiar el efecto del glicerol, su contenido se ha variado entre 0 y 50%, y, además, se ha tenido en cuenta el uso de las sales, estudiando geles y líquidos con NaCl o KClO₄. En la **Tabla 5.1** se resumen las composiciones que se han tenido en cuenta en esta investigación.

Tabla 5.1. Composiciones de electrolitos gel y líquidos puestos en contacto con la superficie del acero inoxidable antes de los análisis por XPS.

Electrolito	Composición (%)		
	Agar	Glicerol	Sal
Gel	0,5	0	0,5 (NaCl)
		50	0,5 (NaCl)
		50	1 (KClO ₄)
Líquido	0	0	0,5 (NaCl)
		0	1 (KClO ₄)

En la **Figura 5.1** se muestran ejemplos de los espectros y las deconvoluciones hechas de los picos del C1s, Fe2p_{3/2}, Cr2p_{3/2}, y O1s para la superficie metálica expuesta al electrolito gel con 0,5% de agar, 50% de glicerol y 0,5% de NaCl. Como se puede apreciar, las películas pasivas en el acero inoxidable AISI 304 siempre están formadas por compuestos de hierro y cromo. El espectro del C1s aparece debido a una capa delgada de material carbonoso que se forma en la superficie del material producto de pequeñas exposiciones a la atmósfera. Esta capa, comúnmente conocida como carbono adventicio, está generalmente compuesta por una variedad de especies de hidrocarburos de cadena relativamente corta ^[1]. El pico principal del C1s (**Figura 5.1-a**) se ha ubicado a 285 eV ^[1,2], y, además, se observan dos picos pequeños, definidos a 286,7 eV y 288,3 eV. El primero se atribuye a la funcionalidad del alcohol (C-OH), mientras que el segundo se relaciona con la funcionalidad de oxígeno unido con un doble enlace (C=O) ^[3].

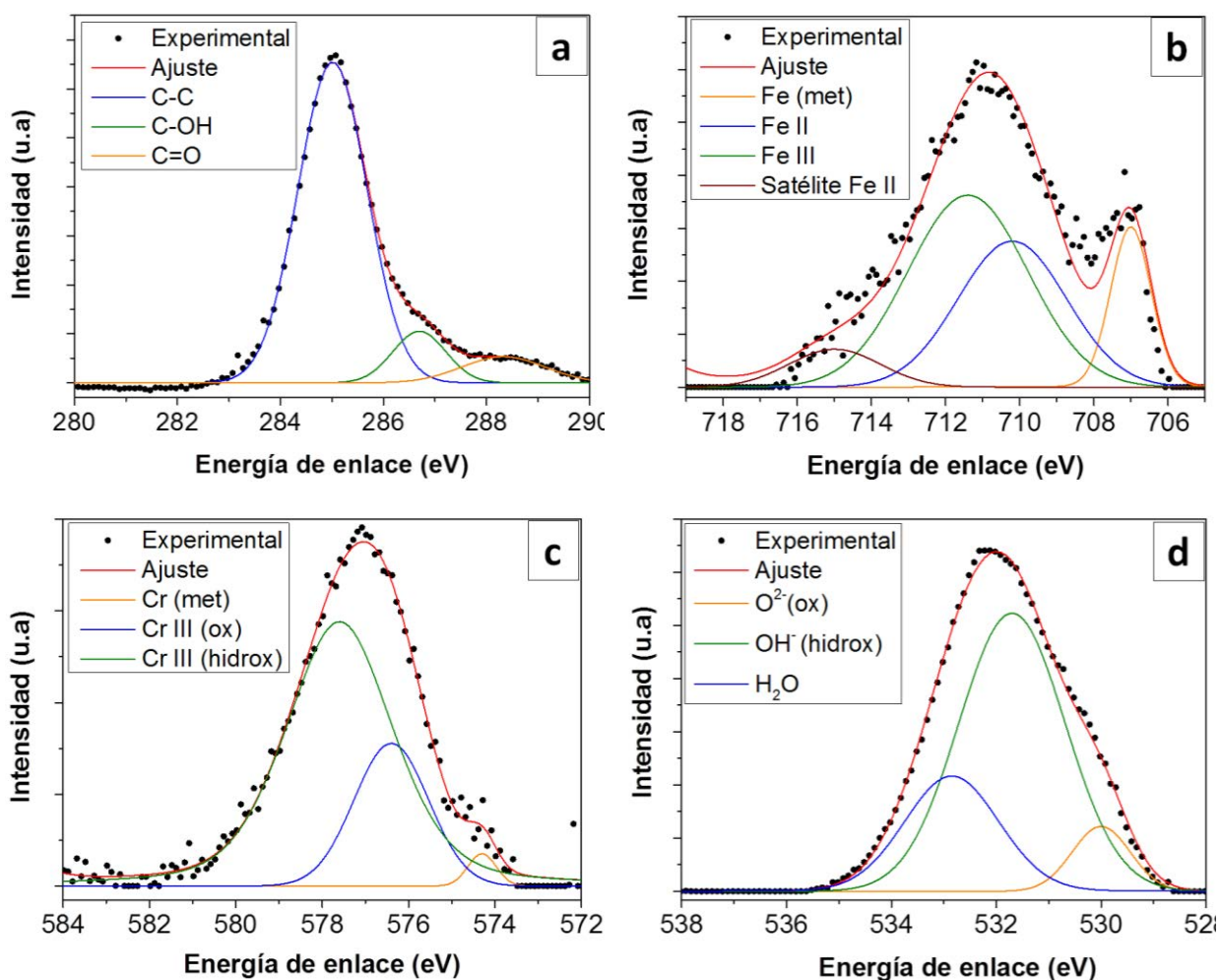


Figura 5.1. Ejemplos de las deconvoluciones de los picos de los espectros de XPS de las capas pasivas formadas sobre el acero inoxidable expuesto al electrolito gel con 50% glicerol y 0,5% NaCl: (a) C1s; (b) Fe2p3/2; (c) Cr2p3/2; (d) O1s.

El espectro perteneciente al pico del Fe, se ha deconvolucionado en cuatro picos diferentes (**Figura 5.1-b**), asignados a la presencia de: Fe(0) metálico, ubicado a $707,0 \pm 0,2$ eV; Fe(II) a $710,3 \pm 0,2$ eV; y por último Fe(III) y el satélite de Fe(II), situados a $711,4 \pm 0,2$ eV y $715,0 \pm 0,2$ eV, respectivamente ^[4]. Las contribuciones de óxidos e hidróxidos de Fe en el pico de Fe(III) no se han identificado debido a que, por la cercanía de los picos y el solapamiento entre ellos, resultan muy difíciles de determinar ^[5]. El pico del cromo (**Figura 5.1-c**) se caracteriza por la presencia de: Cr(0) metálico, ubicado a $574,3 \pm 0,2$ eV; Cr(III) en forma de óxido; y Cr(III) en forma de hidróxido situados a $576,4 \pm 0,3$ eV y $577,6 \pm 0,2$ eV, respectivamente ^[6,7]. Por último, el pico del oxígeno (**Figura 5.1-d**) se ha deconvolucionado en tres componentes correspondientes a: óxidos de Fe y/o Cr, el cual se ha colocado a $530,0 \pm 0,2$ eV; hidróxidos de Fe y/o Cr ubicado en $531,7 \pm 0,2$ eV y el último identificado con el agua adsorbida, se ha situado a $533,0 \pm 0,2$ eV ^[8,9].

A partir de las deconvoluciones realizadas, se han calculado las relaciones entre la cantidad de metal oxidado en la capa pasiva y la cantidad de metal no oxidado detectado, identificado como elemento metálico en el análisis de picos (**Figura 5.1**). Estos valores se han obtenido de las áreas de fotoemisión de los picos correspondientes al Fe_{2p3/2} y Cr_{2p3/2} y aparecen representados en la **Figura 5.2**. De esta relación, se ha obtenido información cualitativa relacionada con el espesor de la capa pasiva formada sobre el metal ^[10].

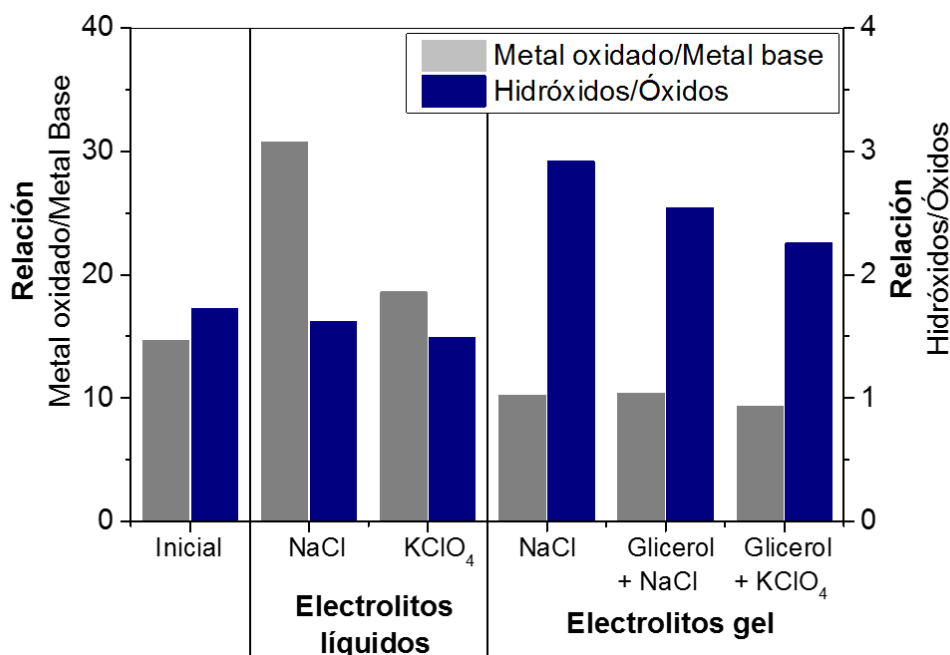


Figura 5.2. Relaciones obtenidas de los ajustes de los picos de los espectros de XPS para el acero inoxidable inicial y después de estar en contacto con los electrolitos líquidos y en fase gel.

Los resultados obtenidos (**Figura 5.2**) sugieren que las capas pasivas formadas en las superficies que han estado en contacto con electrolitos gel presentan espesores relativamente similares y son ligeramente más delgadas que la capa pasiva correspondiente al material inicial. Sin embargo, las superficies en contacto con los electrolitos líquidos exhiben películas pasivas más gruesas, especialmente la correspondiente al metal expuesto al electrolito líquido con NaCl. Este comportamiento indica que las reacciones de formación de óxido/hidróxido se encuentran más favorecidas en medios líquidos que en gel, lo cual podría estar relacionado con la menor concentración de oxígeno disuelto observada en los geles con respecto a los líquidos (**Figura 4.11**). Por lo tanto, esta disminución del contenido de oxígeno en los electrolitos gel con respecto

a los líquidos, explicada en el capítulo anterior, podría limitar el proceso de formación de óxidos en la superficie metálica.

La relación entre hidróxidos y óxidos encontrados en las capas pasivas estudiadas se ha calculado a partir de la deconvolución de los picos de oxígeno y también se ha representado en la **Figura 5.2**. Se puede observar que, en todas las superficies estudiadas, las cantidades de hidróxidos detectadas son más altas que las correspondientes a los óxidos. Esta relación entre hidróxidos/óxidos se encuentra con frecuencia en la bibliografía para estudios de XPS de aceros inoxidables pasivos ^[11,12] y está claramente relacionada con una mayor sensibilidad de la técnica a los compuestos que se encuentran en la región más externa de la capa formada en el material. De esta relación hidróxidos/óxidos, se puede deducir que los electrolitos gel promueven la presencia de hidróxidos en la película pasiva, lo cual también podría explicarse debido a la menor capacidad que poseen los geles para disolver el oxígeno y, por lo tanto, favorecer la formación de óxidos.

Por otra parte, el contenido en especies de Fe y Cr en las capas pasivas formadas sobre el acero inoxidable generalmente se considera un indicador de su naturaleza protectora. Cuanto mayor es la relación Cr/Fe en la capa pasiva, mayor protección frente a la corrosión se asume que será capaz de ofrecer el material ^[10]. En la **Figura 5.3** aparecen las cantidades relativas de estos compuestos en las capas de óxidos formadas bajo el efecto de los electrolitos estudiados, que se han recogido en la **Tabla 5.1**.

En la **Figura 5.3** se puede apreciar que la capa pasiva formada en el material inicial en contacto con el aire presenta principalmente compuestos de hierro, entre los cuales podría encontrarse la magnetita (Fe_3O_4), dado que este óxido de hierro es el más común en las capas pasivas de aceros inoxidables ^[5,13].

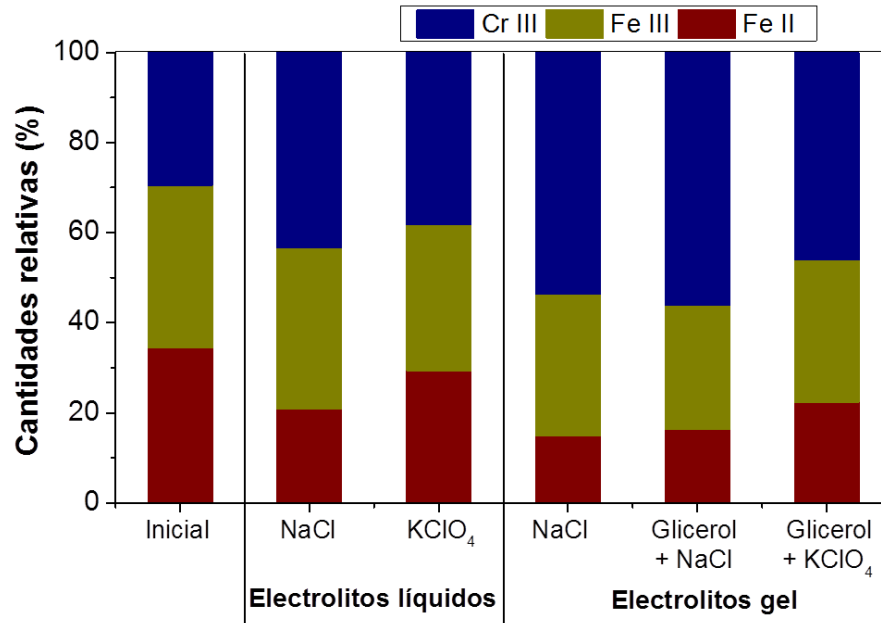


Figura 5.3. Cantidades relativas de los cationes detectados por XPS en la capa pasiva formada sobre el acero inoxidable antes y después de estar en contacto con los electrolitos líquido y gel

Además, en la **Figura 5.3** se puede observar que la exposición de la superficie a los diferentes electrolitos, tiende a disminuir el porcentaje de Fe (II) en la capa pasiva. Este hecho, quizás, podría sugerir un enriquecimiento de Fe_2O_3 en la misma ^[14]. Sin embargo, en el caso de la capa pasiva expuesta a electrolitos gel, la formación de hidróxidos de Fe(III) también es altamente probable, debido a la gran cantidad de hidróxidos detectados (**Figura 5.2**). La relación Fe(III)/Fe(II) que se puede deducir de los resultados en la **Figura 5.3**, es mayor después de la exposición de la superficie metálica a los electrolitos gel que después de la exposición a los electrolitos líquidos. Este comportamiento es coherente con una presencia significativa de hidróxidos de Fe(III) en la región externa de la capa pasiva formada en la superficie expuesta a los geles. Por otro lado, las relaciones de Fe(III)/Fe(II) son mayores en ambos electrolitos con NaCl que en electrolitos con $KClO_4$, siendo la diferencia más notable después de la exposición al electrolito líquido. Estos resultados sugieren que la mayor agresividad del NaCl promueve un mayor nivel de oxidación de los cationes de hierro.

Con respecto al cromo, se puede apreciar que la exposición del acero inicial a los electrolitos aumenta el porcentaje de cromo en la capa pasiva (**Figura 5.3**), el cual está relacionado con los compuestos de óxidos e hidróxidos. Sin embargo, no se observan diferencias significativas en el porcentaje de Cr (III) entre los electrolitos líquidos y los geles, lo cual sugiere

que los óxidos formados debido a la exposición del metal a los electrolitos no varían de un medio a otro.

Una conclusión relevante que se puede extraer de la comparación de los resultados de las **Figura 5.2 y 5.3**, correspondiente a muestras expuestas a geles con NaCl (sin glicerol y con 50% de glicerol), es que la presencia de glicerol en los electrolitos gel no cambia el espesor ni la composición química de la capa pasiva de forma significativa, y , además, parece que los electrolitos gel son capaces de promover una menor formación de óxidos sobre el metal que los líquidos.

5.1.2. Medidas electroquímicas.

Con el fin de caracterizar de forma completa el comportamiento electroquímico y electrónico del sistema electrolito gel-acero inoxidable, se comenzó estudiando ciertas composiciones de geles con un 0,5% de agar con contenidos de glicerol que varían desde un 20% hasta un 70%, para ir descartando algunas composiciones durante la investigación y optimizar el número de ensayos. A continuación, para una mejor comprensión, en la **Tabla 5.2** se muestran los electrolitos estudiados en cada técnica electroquímica.

Tabla 5.2. Composiciones de los electrolitos gel con 0,5% de agar y técnicas empleadas para estudiar el comportamiento electroquímico del acero inoxidable.

Geles	Curvas Mott-Schottky	Monitorización OCP	R_p	Curvas Polarización	EIS	EN
NaCl	20% Glicerol	--	✓	--	✓	--
	30% Glicerol	--	✓	✓	✓	--
	40% Glicerol	--	✓	✓	✓	✓
	50% Glicerol	--	✓	✓	✓	--
	70% Glicerol	--	✓	--	--	--
KClO ₄	30% Glicerol	✓	✓	--	✓	--
	40% Glicerol	✓	✓	--	✓	--
	50% Glicerol	✓	✓	✓	--	--

Todos los ensayos recogidos en la **Tabla 5.1** y mostrados a lo largo de este capítulo se han realizado sobre probetas del acero inoxidable descrito en el capítulo 3 (chapa, **Tabla 3.1**) de esta memoria.

5.1.2.1. Efecto del electrolito sobre las propiedades electrónicas de la película pasiva.

La capacidad protectora de las películas pasivas formadas en aceros inoxidables no solo depende de la naturaleza química de la película, sino también de su estequiometría. La densidad de dopantes de los compuestos que la forman juega un papel importante en la resistencia a corrosión del material ^[15] y su estudio puede ayudar a comprender mejor el comportamiento de los aceros inoxidables en ambientes corrosivos.

Para estudiar las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre el acero inoxidable se realizaron curvas de Mott-Schottky. Además, se ha evaluado la influencia que tiene la concentración de glicerol empleada en los electrolitos gel en las propiedades de las mismas. En este estudio solo se han empleado electrolitos con KClO_4 , para evitar la corrosión durante las polarizaciones anódicas que provocaría el uso de NaCl . Además, se han realizado curvas empleando el electrolito líquido para comparar los resultados obtenidos en ambos medios. En la **Figura 5.4** se muestran resultados representativos de las curvas obtenidas para el análisis de Mott-Schottky en electrolitos gel y en electrolito líquido.

Los valores del parámetro C^2 para un E dado (**Figura 5.4**), son claramente más altos para las superficies expuestas a los electrolitos gel que para la superficie expuesta al electrolito líquido. Además, estos valores tienden a aumentar a medida que lo hace el contenido de glicerol en los electrolitos gel. Para todas las curvas obtenidas en electrolitos gel, se pueden identificar tres pendientes en el intervalo de -1,4 a +0,7 V vs SCE. Las pendientes negativas corresponden a compuestos con semiconductividad tipo-p en la película pasiva, mientras que las pendientes positivas encontradas a potenciales superiores a -0,6 V vs SCE corresponden a compuestos con semiconductividad tipo-n.

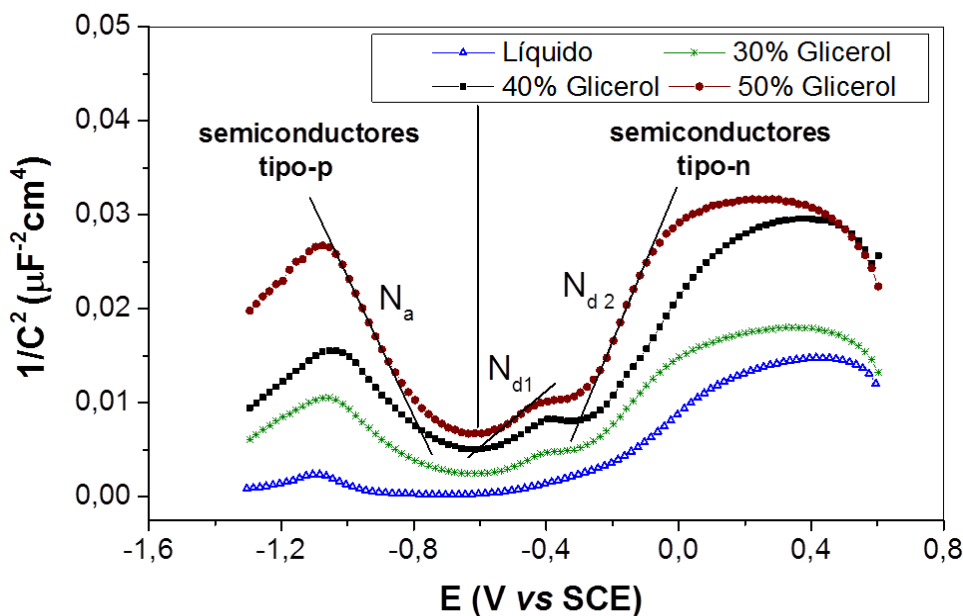


Figura 5.4. Ejemplos de curvas de Mott-Schottky obtenidas en electrolitos gel y en líquido con 1% de $KClO_4$.

Los resultados de XPS han demostrado que la película pasiva formada sobre el acero inoxidable está formada por óxidos e hidróxidos de cromo y por óxidos e hidróxidos de hierro. El Cr_2O_3 y las espinelas de Fe-Cr ricas en Cr se comportan como semiconductores de tipo-p [16]. Por lo tanto, las pendientes negativas de las curvas de la **Figura 5.4** se utilizan para calcular la densidad de dopaje de cromo u óxidos ricos en cromo [17], denominada N_a . Por otro lado, los óxidos de hierro usualmente se comportan como semiconductores tipo-n [18,19]. Entonces, la densidad de dopantes de los óxidos de hierro en la capa pasiva se ha calculado a partir de la pendiente positiva definida a valores más altos de $(E > E_{fb} - 0,6)$ [17,20]. Debido a la existencia de dos pendientes positivas en la región de semiconductores tipo-n para capas pasivas expuestas a los electrolitos gel (**Figura 5.4**), se han determinado dos densidades de dopantes para óxidos de hierro, denominadas N_{d1} y N_{d2} .

La existencia de dos pendientes positivas en los ensayos de Mott-Schottky también se ha encontrado en la literatura para películas pasivas formadas en aceros inoxidables [18,21,22]. La presencia de una doble pendiente refleja la existencia de dos niveles de donantes, los cuales se han relacionado en la bibliografía con una distribución de dopantes no homogénea [23] o con el comportamiento electroquímico de las espinelas [18,22]. Por otra parte, la posible contribución de los hidróxidos en la semiconductividad de la capa pasiva no se ha tenido en cuenta en muchos

de los estudios previos publicados. Sin embargo, algunos autores han obtenido resultados que parecen demostrar que los hidróxidos se comportan como semiconductores de tipo-n [24,25]. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la presencia de hidróxidos en la capa pasiva se ve favorecida en electrolitos gel (**Figura 5.2**), y que la pendiente positiva a valores intermedios de E (N_{d1}) no está bien definida en las curvas de Mott-Schottky realizadas en electrolito líquido (**Figura 5.4**), existe la posibilidad de que la presencia de N_{d1} en los electrolitos gel esté relacionada con los hidróxidos.

Los valores N_a y N_d estimados a partir de la pendiente de las diferentes rectas de C^2 frente al E de las películas pasivas formadas en diferentes electrolitos, se muestran en la **Figura 5.5**. En la misma, no se ha incluido ningún valor correspondiente a N_{d1} en electrolito líquido, debido a que la pendiente positiva a valores medios de E (-0,6 a -0,4 V) no está claramente definida, quizás debido a la menor cantidad de hidróxidos en su superficie.

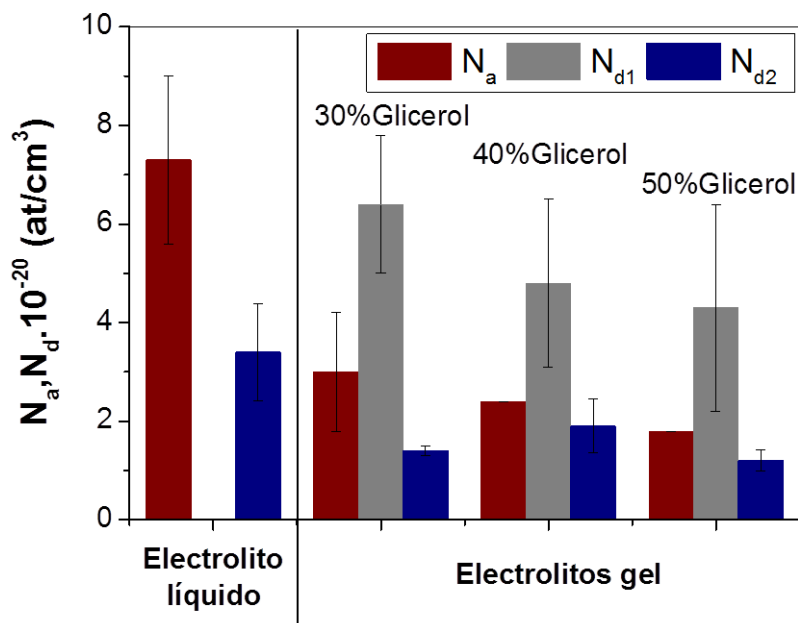


Figura 5.5. Efecto del electrolito líquido y los electrolitos gel con 1% de $KClO_4$ sobre los valores de N_a y N_d de los compuestos presentes en la capa pasiva.

El orden de magnitud obtenido para las densidades de portadores de carga se encuentra dentro del rango de los datos reportados en la literatura para el acero inoxidable a pHs alcalinos (10^{20} a 10^{21} at/cm³) [13,26]. Los valores de N_a y N_d obtenidos son más altos en electrolitos líquidos que en electrolitos gel, lo cual sugiere que las capas pasivas más gruesas formadas en el electrolito líquido (**Figura 5.2**), son más desordenadas que las formadas en los electrolitos gel. En

la bibliografía consultada se ha demostrado que las capas pasivas más ordenadas y con menos defectos experimentan una mayor resistencia a la corrosión [27,28]. Por un lado, es lógico que las capas pasivas menos conductoras (menor N), tiendan a crecer menos y, por el contrario, adelgacen si la agresividad del medio es similar. Por otro lado, la mayor resistencia a la corrosión sugerida por los resultados de XPS para las capas pasivas formadas en electrolitos líquidos se puede relacionar parcialmente con los resultados de la estequiometría de los óxidos obtenidos de los análisis de Mott-Schottky (**Figura 5.5**). Los resultados de XPS muestran capas pasivas más delgadas, pero más ricas en cromo para los electrolitos gel (**Figura 5.2**), lo cual estaría relacionado con los menores valores de N_a obtenidos en los mismos en comparación con el electrolito líquido. Sin embargo, los XPS también sugieren capas más ricas en hidróxidos que en óxidos para los electrolitos gel y además no muestran diferencias al variar el contenido de glicerol, lo cual sí se observa en los resultados de Mott-Schottky (**Figura 5.5**).

Como el Cr actúa como barrera principal para la difusión de iones, la disminución del valor de N_a para los electrolitos gel puede considerarse relevante y relacionado con la menor cantidad de óxidos de hierro presentes en la capa pasiva (**Figuras 5.2 y 5.3**). En la **Figura 5.5** también se puede apreciar una ligera disminución de N_a y N_{d1} con el aumento del contenido en glicerol, lo cual refleja un ligero aumento en la estequiometría de las capas pasivas, que se pueden considerar casi insignificantes.

5.1.2.2. Monitorización del *OCP*.

La monitorización del *OCP* es una medida simple que permite obtener información no cinética, pero útil sobre el estado pasivo o activo de los sistemas estudiados. En los ensayos correspondientes al acero inoxidable, el *OCP* se ha controlado durante los primeros 45 min de exposición a los electrolitos, tanto en los electrolitos gel como en líquidos. Para estudiar los electrolitos líquidos se han empleado celdas convencionales tales como la celda plana y la celda Avesta. Para los geles se ha empleado la celda portátil mostrada en el capítulo 3 (**Figuras 3.3-a, 3.4-b-c, 3.7-b y 3.8**).

En la **Figura 5.6** se muestran ejemplos de la estabilización del *OCP* en los electrolitos líquidos y en los electrolitos gel, empleando diferentes contenidos de glicerol (20-70%) y usando indistintamente NaCl y KClO₄. Los valores de estabilización de *OCP* para todas las condiciones estudiadas, se resumen en la **Tabla 5.3**. Tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, los electrolitos gel con 1% de KClO₄ y 70% de glicerol no se han estudiado debido a la baja solubilidad que presenta el KClO₄ en geles con elevados contenidos de plastificante.

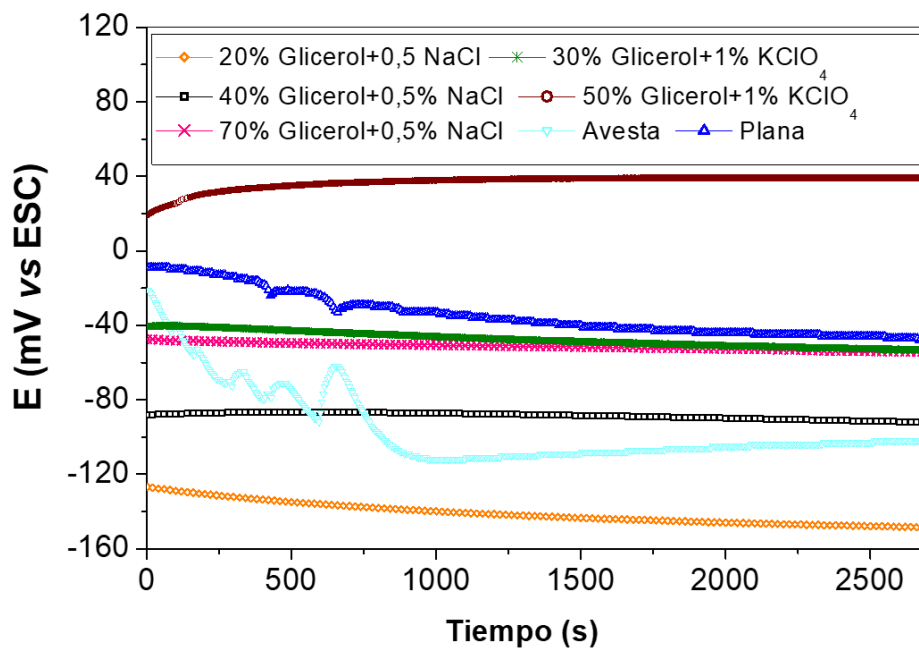


Figura 5.6. Estabilización del *OCP* para electrolitos gel con diferentes contenidos de glicerol y electrolitos líquidos (celda plana y celda Avesta) sobre el acero inoxidable.

Tabla 5.3. Valores de *OCP* obtenidos para los diferentes electrolitos con 0,5% de NaCl ó 1% de KClO₄.

OCP (mV vs SCE)						
Sal	Líquido	20% Glicerol	30% Glicerol	40% Glicerol	50% Glicerol	70% Glicerol
NaCl	-40 ± 18	-177 ± 2	-141 ± 8	-119 ± 12	-96 ± 4	-94 ± 5
KClO ₄	39 ± 9	--	-56 ± 6	-62 ± 4	33 ± 9	--

En la **Tabla 5.3**, se aprecia un ligero aumento en los valores de *OCP* con el aumento en el contenido de glicerol, que va desde alrededor de -150 mV vs SCE para electrolitos gel con un 20% de glicerol hasta -50 mV frente a SCE para geles con 70% de glicerol en electrolitos con NaCl. Esta tendencia puede estar relacionada con el efecto que los cambios en la σ de los electrolitos gel (**Figura 4.11**) pueden ejercer sobre el *OCP*, ya que los medios menos conductores aumentan la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, desplazando el valor

medido para el *OCP* a valores más altos ^[29]. Por otro lado, los electrolitos gel presentan una estabilización adecuada de *OCP*, rápida y fiable para posteriores estudios electroquímicos, y los resultados obtenidos para el acero inoxidable pasivo son comparables a los resultados obtenidos con electrolitos líquidos empleando dispositivos comerciales.

El *OCP* es un potencial de equilibrio entre el proceso anódico y catódico, cuya estabilización refleja los cambios en la capa pasiva o en la superficie del metal al ponerse en contacto con los electrolitos ^[30], los cuales son necesarios para alcanzar el equilibrio. Por lo tanto, la rápida estabilización del *OCP* en un valor cercano al inicialmente registrado sugiere que durante el contacto del gel con el metal se producen menores cambios químicos en la superficie del metal estudiado. Sin embargo, los cambios observados en el *OCP* durante la estabilización para sistemas con electrolitos líquidos son más significativos, lo cual podría estar relacionado con una transformación más significativa de la capa pasiva en acero inoxidable ^[31]. Esto guarda relación con los resultados obtenidos por XPS (**Figura 5.3**), donde parece ocurrir una mayor transformación de la capa pasiva en contacto con los electrolitos líquidos que en los geles. Sin embargo, a pesar de que por XPS parece que también tiene lugar alguna transformación en la capa pasiva del acero inoxidable (**Figura 5.3**), esta debe ocurrir rápidamente dada la velocidad de estabilización del *OCP* en los electrolitos gel observada en la **Figura 5.6**. Además, los datos obtenidos informan que en la celda Avesta se presenta la mayor dificultad para estabilizar el valor de *OCP* debido a su diseño ^[32].

5.1.2.3. Curvas de polarización anódica cíclicas en electrolitos gel con diferentes composiciones.

Las curvas de polarización son una técnica destructiva que permite la evaluación rápida de la susceptibilidad de los materiales pasivos a la corrosión por picaduras ^[33,34]. Para estudiar el efecto del empleo de electrolitos gel y su composición en el comportamiento a corrosión localizada del acero inoxidable se han realizado los ensayos empleando electrolitos gel con un 0,5% de NaCl y concentraciones de glicerol variables (20-70%). Geles con KClO₄ no se han incluido por no presentar la agresividad suficiente para originar picaduras en el acero inoxidable. La **Figura**

5.7 presenta ejemplos de curvas de polarización obtenidas para el acero inoxidable AISI 304 (Tabla 3.1, chapa) empleando electrolitos gel con 20, 40, 50 y 70% de glicerol.

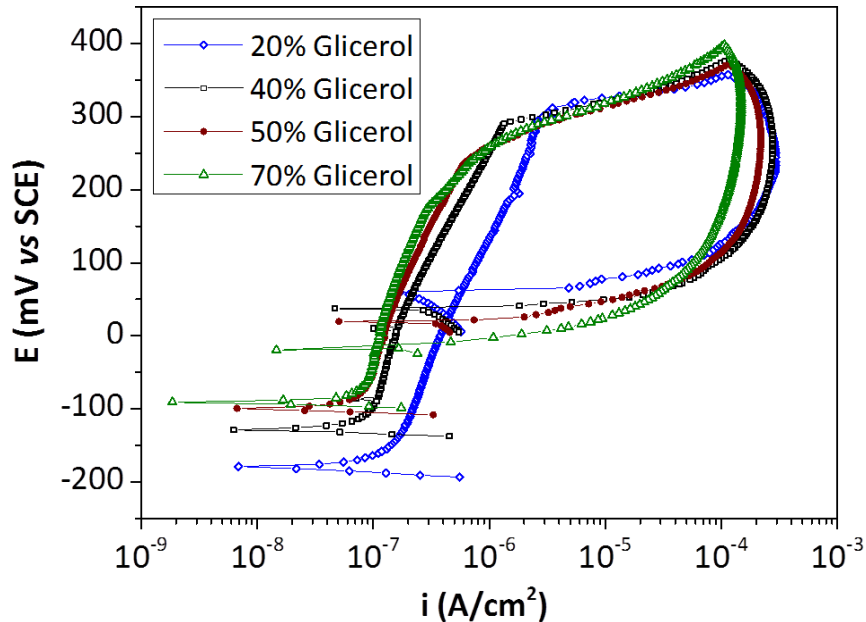


Figura 5.7. Ejemplos de curvas de polarización realizadas sobre el acero inoxidable con electrolitos gel con diferentes contenidos de glicerol.

Como se puede observar en la **Figura 5.7**, las curvas obtenidas son típicas de sistemas pasivos, mostrando además su capacidad de re-pasivación. La adición de glicerol provoca un desplazamiento de la rama catódica de la curva hacia potenciales más elevados, mientras que la rama anódica también se desplaza a intensidades más bajas. Ambos fenómenos reflejan que la adición de glicerol dificulta la reacción anódica pero no la catódica. Los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) son similares a los OCP representados en la **Figura 5.6**. En las curvas no se percibe ningún efecto relacionado con la difusión de oxígeno a través del gel, debido a las adiciones de glicerol, pues la concentración de oxígeno en los geles no parece variar significativamente con el contenido de plastificante (**Figura 4.13**), confirmando lo discutido en cuanto a los valores de estabilización del OCP .

Los resultados de los parámetros obtenidos de las curvas de polarización en electrolitos líquidos y gel se incluyen en las **Figuras 5.8** y **5.9**. La **Figura 5.8** muestra la i_{corr} y la intensidad máxima (i_{max}), determinada en el barrido de vuelta de las curvas. En sistemas pasivos, como los aceros inoxidables estudiados, el control del proceso de corrosión es claramente anódico. El

efecto de la adición de glicerol sobre esta semireacción causa una pequeña disminución en la intensidad de corrosión (i_{corr}), tal y como se puede observar en la **Figura 5.8**. Este comportamiento se puede explicar debido a la menor σ , producto de la menor movilidad de los iones en los electrolitos gel con altas concentraciones de glicerol (**Figura 4.11**). Este hecho conduce a caídas óhmicas más altas entre ánodos y cátodos en las celdas de corrosión formadas en la superficie del metal, y la consiguiente reducción de i_{corr} .

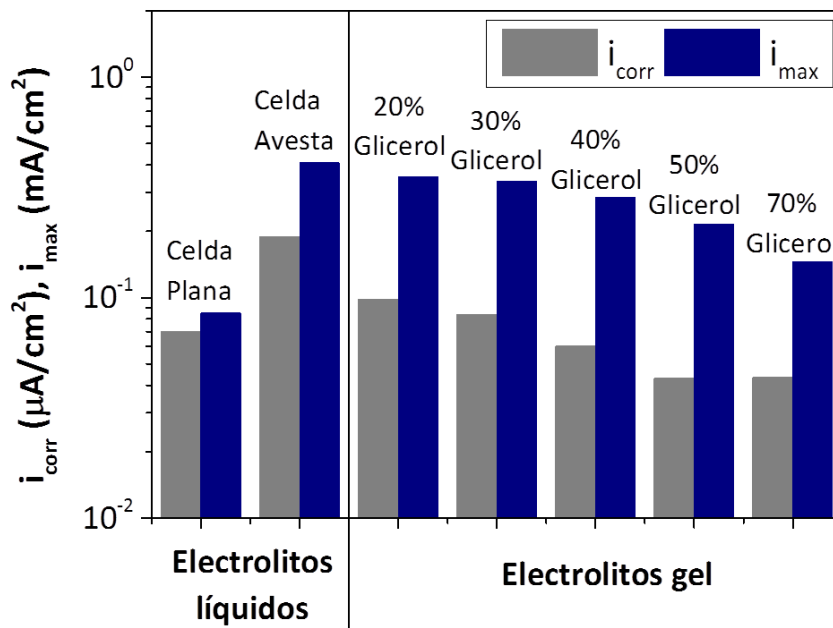


Figura 5.8. i_{corr} e i_{max} obtenidas de las curvas de polarización anódicas cíclicas sobre acero inoxidable.

Los valores de i_{corr} para todas las composiciones estudiadas en los electrolitos gel son comparables con los valores de i_{corr} obtenidos en el electrolito líquido empleando la celda plana. Los geles con 40% de glicerol, que han demostrado una adaptabilidad óptima (capítulo 4) y buenas propiedades mecánicas (**Figura 4.4**), presentan una i_{corr} muy similar a la obtenida para electrolito líquido en la celda plana (**Figura 5.8**). Por otro lado, los valores de la i_{corr} para la celda Avesta resaltan por ser los más altos, probablemente debido a que el flujo de agua destilada incorporado al sistema durante la medida y el diseño de la celda afectan la pasivación del acero inoxidable.

La i_{max} se ha relacionado previamente con la peligrosidad de la morfología de las picaduras causadas por la polarización anódica ^[35]. Los resultados en la **Figura 5.8** muestran que la i_{max}

aumenta a medida que disminuye el contenido de glicerol en el gel. Este comportamiento sugiere que las picaduras generadas en el acero cuando se emplean geles con bajo contenido de glicerol tienen una forma más agresiva que las generadas en geles con alto contenido de glicerol. Además, se puede apreciar que los valores obtenidos de i_{max} para los electrolitos gel son siempre intermedios entre los obtenidos en la celda plana y la celda Avesta al emplear electrolitos líquidos.

La **Figura 5.9** muestra el potencial de picadura (E_{pic}) y el potencial de protección de picadura (E_{pp}) obtenidos a partir de las curvas de polarización. En la **Figura 5.9** se puede observar que el E_{pic} en electrolitos gel es relativamente similar en todos los geles estudiados con diferentes concentraciones de glicerol, aunque parece existir una ligera disminución para geles ricos en glicerol (50-70%). Por otra parte, la distancia $E_{pic}-E_{corr}$ brinda información sobre la longitud de la región pasiva del material, considerándose como una medida de la susceptibilidad a las picaduras. En la **Figura 5.9** se observa que la longitud de la región pasiva disminuye en los electrolitos gel a medida que aumenta el contenido de glicerol, lo cual indica que los aceros inoxidables muestran una menor resistencia a la nucleación de las picaduras en medios con alto contenido en glicerol. Además, en la **Figura 5.9** se puede apreciar que las medidas llevadas a cabo en las celdas con electrolito gel muestran distancias $E_{pic}-E_{corr}$ más pequeñas que las llevadas a cabo en las celdas con electrolitos líquidos, lo cual indica que en los electrolitos gel la corrosión localizada está más favorecida y el metal estudiado es más susceptible a la corrosión por picaduras. Este comportamiento se puede atribuir a la menor conductividad que presentan los electrolitos gel con alto contenido de glicerol en comparación con los que tienen un menor contenido (**Figura 4.11**). Por un lado, la menor conductividad en los geles disminuye la i_{corr} debido a que el transporte de masa se encuentra más limitado, pero por otro lado puede favorecer la aparición de la corrosión localizada y el inicio de las picaduras, posiblemente debido a que el ataque por los aniones Cl^- se encuentra más focalizado en algunas zonas de la superficie. Posteriormente en el apartado 5.6.1 se explicará con detalle este comportamiento.

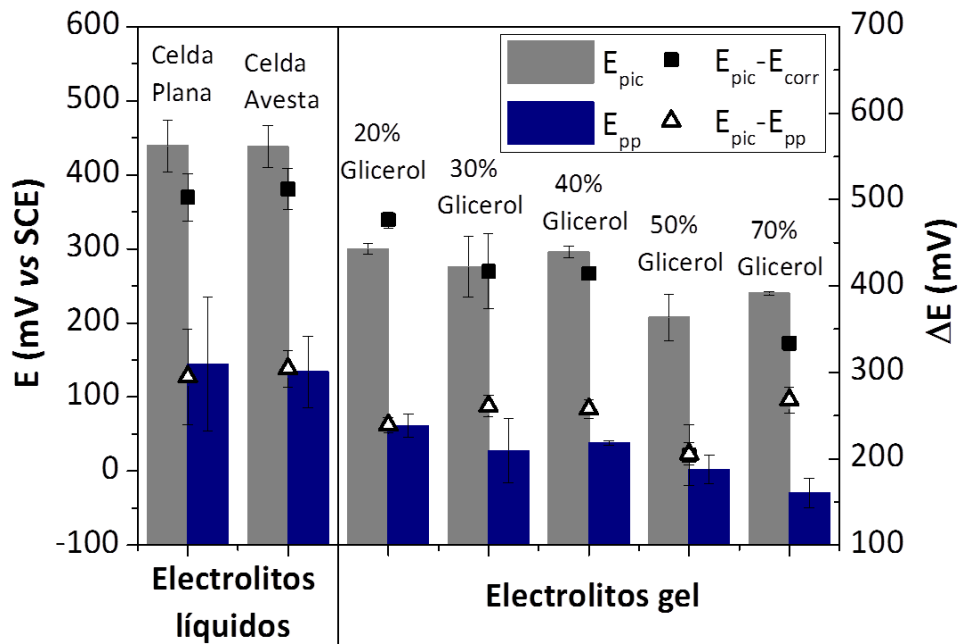


Figura 5.9. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización sobre el acero inoxidable.

El E_{pp} se define en las curvas de polarización como el valor de E donde se cruza la curva al dar la vuelta para regresar a su E inicial. En la **Figura 5.9** también se ha representado $E_{pic} - E_{pp}$, lo cual brinda información acerca de la capacidad de re-pasivación del material en el medio estudiado. Un aumento en el contenido de glicerol produce una ligera disminución en E_{pp} , sin embargo, $E_{pic} - E_{pp}$ permanece constante en todos los casos excepto en la celda Avesta, donde parece ser más bajo y también puede estar relacionado con el diseño de la celda.

Después de los ensayos de curvas de polarización, se ha estudiado la morfología de las picaduras causadas en los medios con NaCl (0,5% en peso). En la **Figura 5.10** se incluyen algunas de las imágenes obtenidas por microscopia óptica.

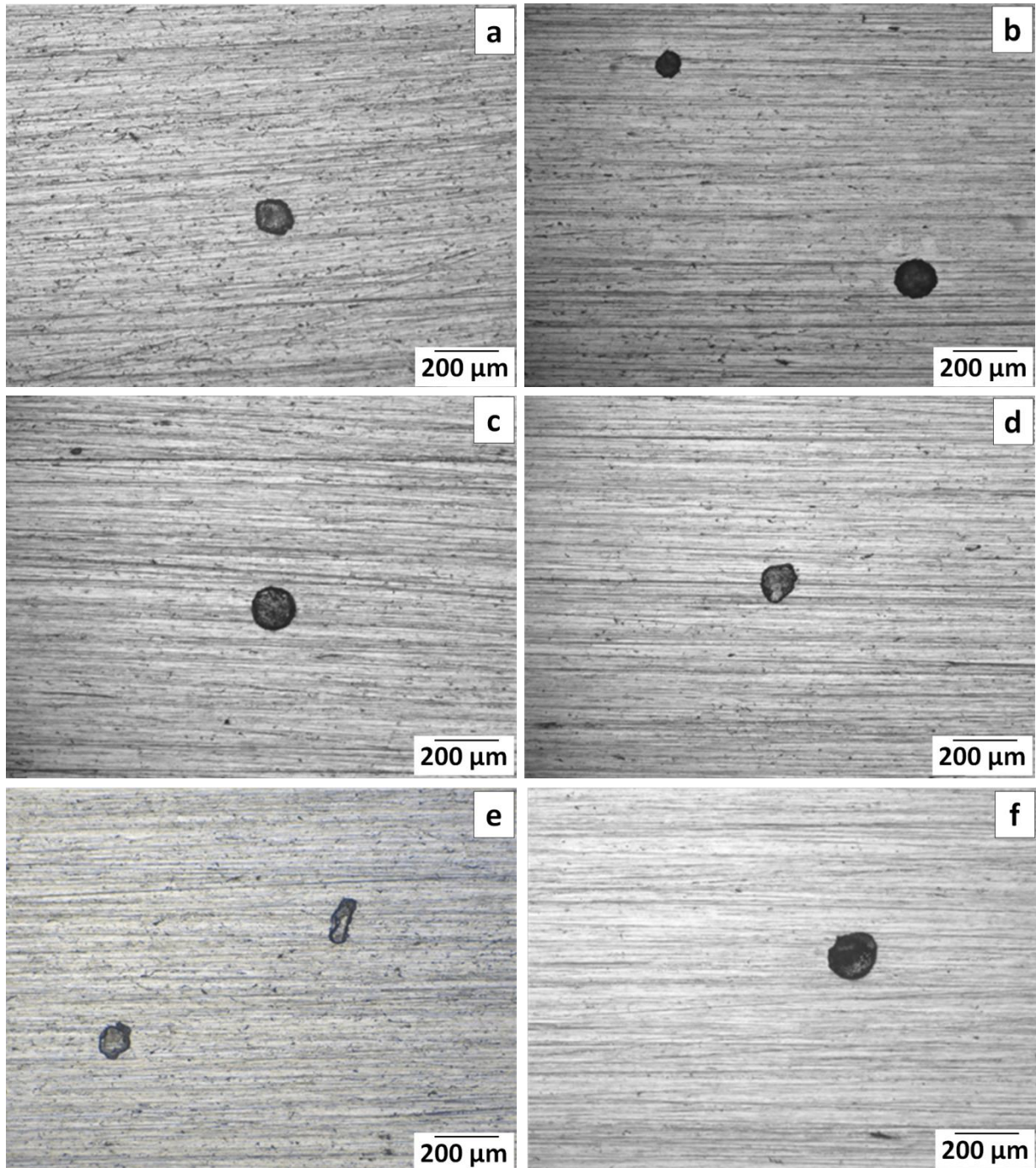


Figura 5.10. Morfología de las picaduras después de los ensayos de curvas de polarización con electrolitos gel con 0,5% agar y 0,5% NaCl: (a) 20% glicerol; (b) 30% glicerol; (c) 40% glicerol; (d) 50% glicerol; (e) 70% glicerol; (f) Electrolito líquido celda plana.

Las primeras imágenes (**Figura 5.10**) corresponden a las picaduras originadas en electrolitos gel con concentraciones crecientes de glicerol (20-70% glicerol) y la última corresponde al electrolito líquido. Se puede apreciar un mayor número de picaduras cuando se emplean electrolitos gel, especialmente cuando aumenta el contenido de glicerol. El menor tamaño y la mayor cantidad de picaduras observadas en las muestras de acero inoxidable a

medida que aumenta el contenido en glicerol es coherente con la tendencia a disminuir de la i_{\max} observada en la **Figura 5.8**. Al mismo tiempo, se han encontrado algunas diferencias en la morfología de las picaduras, lo cual sugiere una agresividad diferente para las diferentes concentraciones de glicerol estudiadas.

En la **Figura 5.10** se aprecia que la forma de las bocas de las picaduras parece ser más irregular a medida que aumenta la concentración de glicerol. Las bocas de las picaduras formadas en geles con 20%, 30% y 40% de glicerol son circulares (**Figura 5.10-a-c**), como las generadas por polarización en 0,5% de NaCl líquido (**Figura 5.10-f**). Sin embargo, las que se han formado en geles con un contenido de glicerol del 50% y, especialmente en geles con un 70% de glicerol, son más irregulares. Estos resultados confirman un cambio en el mecanismo de crecimiento de las picaduras, el cual podría estar asociado a la menor σ de los electrolitos gel (**Figura 4.11**) con mayor contenido de glicerol, que causa la ruptura de la capa pasiva y el crecimiento irregular de las picaduras.

Al contrario de lo que a veces ocurre con otros tipos de celdas electroquímicas convencionales ^[36,37], no se ha encontrado en ninguno de los casos corrosión en resquicios cuando se emplearon electrolitos gel. Tal y como se ha explicado anteriormente, la interferencia de la corrosión en resquicios en los estudios de corrosión por picaduras es, desafortunadamente, bastante común.

En la **Figura 5.11** se muestra un esquema que representa la posibilidad de la aparición de la corrosión en resquicios entre las celdas comúnmente empleadas con electrolito líquido y la celda con electrolito gel. Esta interferencia se debe a que no resulta fácil evitar la creación de los mismos cuando se delimita el área de estudio en el electrodo de trabajo al emplear electrolitos líquidos. En estos casos, la corrosión puede ocurrir como consecuencia de la formación de resquicios pobres en oxígeno durante el ensamblaje de la muestra. La generación de microceldas de aireación diferencial hace que el metal dentro del resquicio actúe como ánodo y se produzca allí una destrucción indeseada del metal que interfiere en los ensayos. Además, otros tipos de celdas diferenciales pueden aparecer dentro del resquicio después de la celda de aireación diferencial (diferencias de pH, de concentración de iones), lo cual puede favorecer aún más el

desarrollo del ataque, tal y como se ha explicado en el capítulo 1. Sin embargo, cuando se emplean electrolitos gel, si aparece algún resquicio al delimitar la superficie del electrodo de trabajo, las regiones más propensas a ser ricas en oxígeno, son las cercanas al límite del electrolito, en el borde. Entonces, en este caso, la región tenderá a actuar como un pequeño cátodo y no se producirán interferencias en la medición de la susceptibilidad a picaduras.

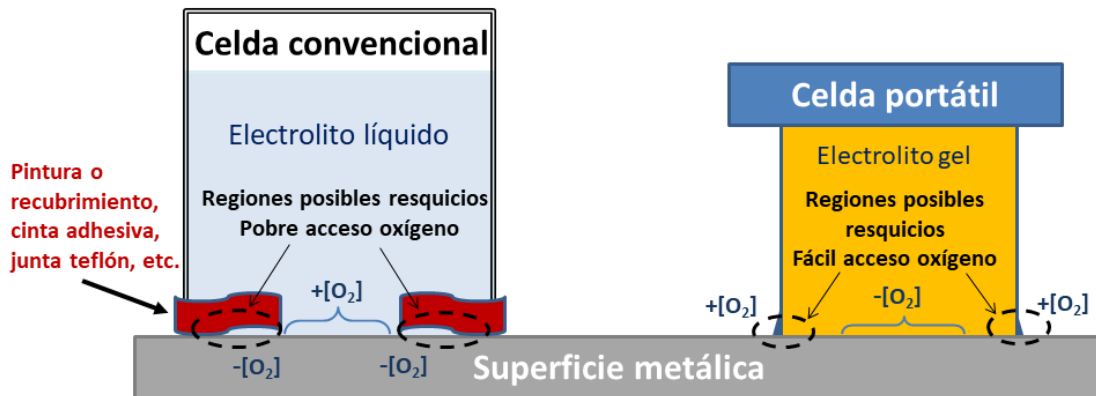


Figura 5.11. Diferencias relacionadas a la posibilidad de la aparición de corrosión en resquicios sobre la superficie metálica cuando se emplean celdas convencionales con electrolito líquido (izquierda) y cuando se emplea electrolito gel (derecha).

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran que los electrolitos gel desarrollados a lo largo de la presente tesis son adecuados para determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada del acero inoxidable AISI 304 mediante polarizaciones anódica cíclicas. Los gels más interesantes son los que presentan una concentración de glicerol entre un 30-50%, porque además de las adecuadas propiedades mecánicas discutidas en el capítulo anterior, muestran resultados similares y comparables a los obtenidos con electrolitos líquidos tradicionales, sin grandes interferencias asociadas a su mayor resistividad.

5.1.2.4. Ensayos electroquímicos no destructivos en electrolitos gel con diferentes composiciones.

R_p es un parámetro interesante, el cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión (i_{corr}) y además permite su evaluación de forma rápida, aunque indirecta [38,39]. En la **Figura 5.12**, se muestran ejemplos de las medidas de R_p realizadas mediante polarizaciones lineales sobre el acero inoxidable pasivo empleando electrolitos gel y líquido. En sistemas como los aceros inoxidables estudiados, la velocidad de corrosión está controlada por la reacción

anódica, por lo que las pendientes necesarias para obtener información se han dibujado en las regiones anódicas de las curvas. Los valores de R_p calculados para todos los electrolitos estudiados se incluyen en la **Tabla 5.4**.

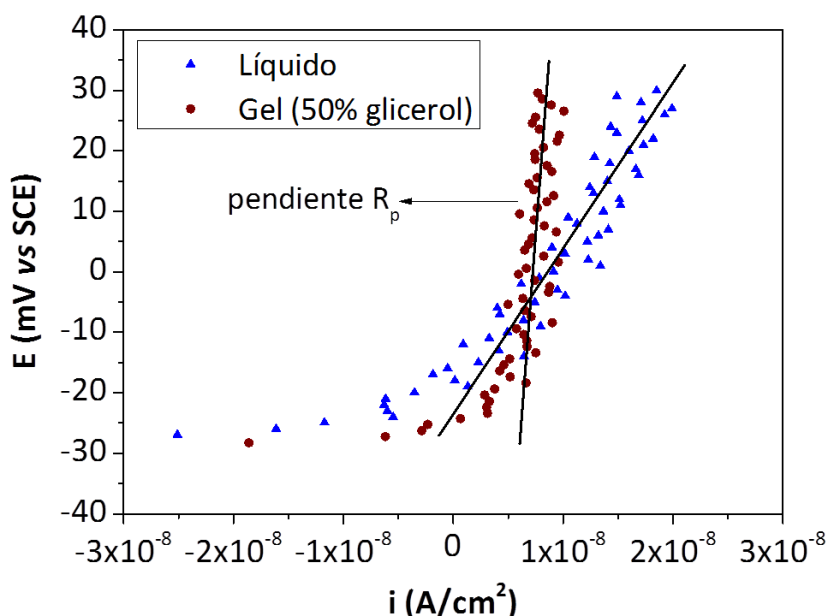


Figura 5.12. Ejemplos de las medidas de polarización lineal y de la determinación de las pendientes para calcular los valores de R_p para electrolito líquido y gel con 50% de glicerol y 0,5% NaCl.

Tabla 5.4. Valores de R_p obtenidos para los diferentes electrolitos estudiados con 0,5% de NaCl y 1% de $KClO_4$.

Sal	R_p ($M\Omega \cdot cm^2$)			
	Líquido	30% Glicerol	40% Glicerol	50% Glicerol
NaCl	$1,0 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,6$
$KClO_4$	$1,7 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,2$

En la **Tabla 5.4** se puede observar que los valores de R_p son ligeramente menores para los sistemas expuestos al gel con NaCl que a los expuestos a los geles con $KClO_4$, lo cual está en concordancia con la mayor agresividad del medio corrosivo para los electrolitos con NaCl que los que contienen $KClO_4$. Para electrolitos con altos contenidos de glicerol (40% y 50%) también se aprecian valores más altos de R_p , lo cual también concuerda con los valores más bajos obtenidos de i_{corr} en estos geles con elevados contenidos de plastificante (**Figura 5.8**).

EIS es una técnica electroquímica no destructiva un poco más compleja que el resto de técnicas empleadas hasta el momento y se puede utilizar para monitorizar la corrosión de los materiales de manera no destructiva. Las medidas se han llevado a cabo empleando electrolitos con NaCl y con KClO₄, empleando concentraciones de glicerol del 30%, 40% y 50%. La **Figura 5.13** presenta algunos ejemplos de los diagramas de Bode obtenidos usando electrolitos con NaCl.

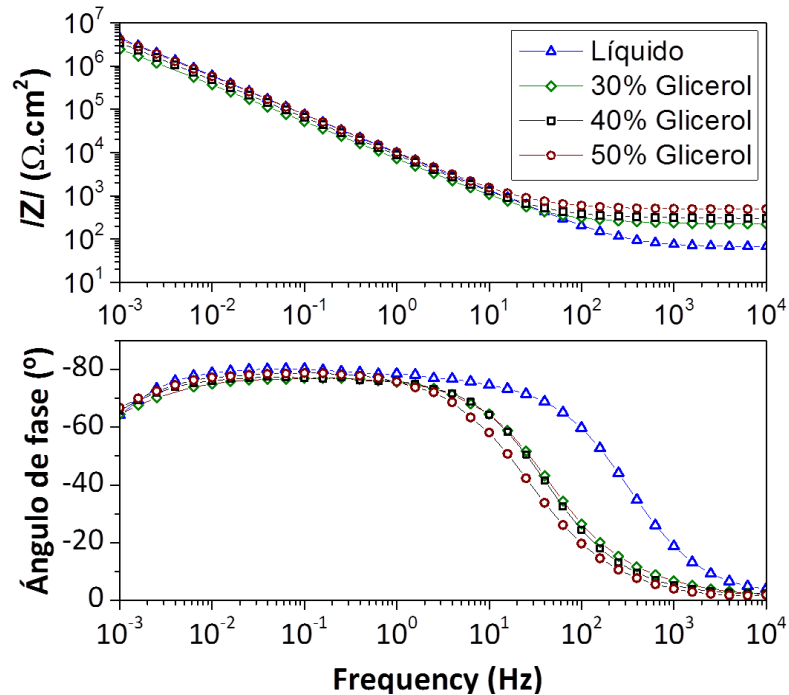


Figura 5.13. Diagramas de Bode obtenidos de las medidas de EIS para electrolitos con 0,5% de NaCl.

Para lograr un buen ajuste de todos los espectros estudiados se ha utilizado un circuito con dos constantes de tiempo colocadas en cascada como se muestra en **Figura 5.14**. Este circuito equivalente se emplea frecuentemente para simular el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidable pasivos [40-42], donde en lugar de usar un condensador ideal (C) para simular el comportamiento capacitivo de los elementos en el circuito, se emplean elementos de fase constante (CPE), que son más realistas [43], y n es el parámetro que mide la desviación de la idealidad. El significado físico propuesto, también se ha tomado de interpretaciones anteriores [42,44]. R_e es la resistencia del electrolito entre el CE y el electrodo de trabajo, y se determina a frecuencias altas. La constante de tiempo definida a frecuencias medias, formada por la resistencia R_1 y el elemento de fase constante CPE_1 , se asocian comúnmente al comportamiento eléctrico de la capa pasiva [40,41]. Mientras que la constante de tiempo definida a bajas frecuencias, formada por R_2 y el elemento de fase constante CPE_2 , se asocia generalmente con el comportamiento a corrosión y se atribuyen a la resistencia del proceso de transferencia de carga

y al efecto capacitivo de la doble capa ^[10,42], donde R_2 es inversamente proporcional a la i_{corr} ^[45]. En las **Tablas 5.5** y **5.6** se recogen los valores medios de los parámetros obtenidos de las simulaciones de los espectros de EIS en medios con NaCl y con KClO₄ respectivamente, incluyendo la dispersión de las medidas experimentales.

Figura 5.14. Circuito equivalente empleado para ajustar los datos experimentales de las medidas de EIS.

Tabla 5.5. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ajustes al circuito equivalente de las medidas de EIS en medios con NaCl.

Electrolito	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_2
Líquido	135 ± 7	17 ± 4	0,94 ± 0,05	7 ± 2	8 ± 4	0,84 ± 0,05
30% Glicerol	36 ± 12	7 ± 5	0,86 ± 0,06	7 ± 5	35 ± 15	0,82 ± 0,04
40% Glicerol	118 ± 6	21 ± 15	0,82 ± 0,05	10 ± 5	14 ± 4	0,89 ± 0,08
50% Glicerol	271 ± 63	14 ± 5	0,85 ± 0,01	15 ± 2	9 ± 1	0,87 ± 0,01

Tabla 5.6. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ajustes al circuito equivalente de las medidas de EIS en medios con KClO₄.

Electrolito	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_2
Líquido	171 ± 27	24 ± 7	0,92 ± 0,04	5 ± 2	7 ± 2	0,83 ± 0,08
30% Glicerol	289 ± 10	20 ± 1	0,85 ± 0,01	4,4 ± 0,1	22 ± 1	0,84 ± 0,01
40% Glicerol	313 ± 12	28 ± 6	0,81 ± 0,01	4,6 ± 0,4	20 ± 1	0,88 ± 0,02
50% Glicerol	373 ± 10	14 ± 2	0,86 ± 0,02	53 ± 20	10 ± 2	0,86 ± 0,03

Al observar los valores de las **Tablas 5.5** y **5.6**, se puede apreciar un aumento en R_1 con un contenido creciente de glicerol. R_2 definida a bajas frecuencias, que es cuatro o cinco órdenes de magnitud mayor que las otras resistencias implicadas, es el parámetro que determina la velocidad de corrosión del acero inoxidable y también aumenta al aumentar el contenido de plastificante. Esta evolución está de acuerdo con los resultados obtenidos de R_p explicados anteriormente (**Tabla 5.4**), que sugieren una mayor resistencia a corrosión del material cuando

se emplean geles con altos contenidos de glicerol. Este comportamiento se nota especialmente en el valor de R_2 para el gel con un 50% de glicerol y 1% de $KClO_4$, el cual además posee una elevada dispersión experimental y podría relacionarse con los problemas de solubilidad que presenta el $KClO_4$ en los geles con bajo contenido de agua y elevado contenido en glicerol. Además, cabe señalar que resistencias muy altas podrían implicar la determinación de valores con poca precisión a través del software.

Los resultados mostrados en las **Tablas 5.5 y 5.6** sugieren resistencias mayores para los electrolitos gel con NaCl, aunque la desviación estándar de las medidas se solapan entre los electrolito gel con concentraciones medias de glicerol y el electrolito líquido, sugiriendo una resistencia similar en ambos medios, al igual que se demostró en las i_{corr} (**Figura 5.8**) obtenidas de las curvas de polarización.

Los resultados obtenidos hasta el momento, demuestran que los tres electrolitos gel con diferentes contenidos de glicerol (30, 40 y 50%), estudiados y optimizados hasta este punto de la investigación, se pueden utilizar para estudiar el comportamiento electroquímico de aceros inoxidables. Los electrolitos gel con 50% de glicerol muestran resultados más alejados que los mostrados por los electrolitos líquidos, obteniéndose velocidades de corrosión ligeramente más pequeñas. Pero, los electrolitos gel con un contenido de plastificante más bajo parecen más apropiados con resultados más similares de R_p y EIS a los obtenidos al emplear el electrolito líquido. Aunque los geles con un 30% de glicerol son los que muestran resultados más comparables a los obtenidos con el electrolito líquido y, además, presentan menos interferencias inducidas por las diferencias de conductividad, su estabilidad mecánica y adaptabilidad no son suficientes para estudiar superficies con geometrías complejas. Sin embargo, los geles con un 40% de glicerol ofrecen también resultados comparables y una mejor adaptabilidad, por lo cual se convierten en una opción más recomendable para estudiar piezas de geometría compleja sin interferencias, que es uno de los objetivos principales de esta investigación.

Por otro parte, el uso de $KClO_4$ en los electrolitos gel ha demostrado ser tan adecuado como el NaCl, lo cual brinda la posibilidad de seleccionar la agresividad del medio deseada para las condiciones de monitorización.

5.1.3. Posibilidad de realización de medidas de EN.

La técnica de EN proporciona información sobre los procesos de corrosión, tanto sobre el mecanismo como de la velocidad, mediante la medición de fluctuaciones espontáneas de corriente y/o potencial en tiempo real. Debido a que es una técnica interesante desarrollada para estudiar todos los tipos de corrosión y aún no se ha estudiado empleando electrolitos gel, a continuación, se incluye un apartado en esta investigación que explora su viabilidad e interés.

Como se ha descrito en el capítulo 3, se han estudiado tres modos diferentes, los cuales pueden ser no destructivos (ZRA) y destructivos (potenciostático y galvanostático). El electrolito gel utilizado en este estudio contiene un 0,5% de agar, 40% de glicerol y 0,5% de NaCl, composición que se ha determinado como óptima en los estudios anteriores. Las celdas utilizadas fueron la celda de laboratorio y la celda portátil (descritas en el apartado 3.8 del capítulo 3), debido a la necesidad de usar electrodos simétricos en el modo ZRA y, además, para poder establecer una comparación entre los resultados obtenidos por los diferentes métodos.

5.1.3.1. Medidas de EN empleando el modo ZRA.

La **Figura 5.15** muestra los registros de tiempo de potencial y corriente adquiridos a una velocidad de muestreo de 1 Hz al *OCP* en el modo *ZRA* en la celda de laboratorio empleando el electrolito líquido y el gel. En ambos electrolitos, los valores de *OCP* obtenidos son típicos del acero inoxidable en estado pasivo en disolución de NaCl al 0,5%. Los valores de corriente se encuentran en el orden de los nA, lo cual indica que ambos electrodos (el de trabajo y el CE) tenían valores similares de *OCP*. El *OCP* registrado en el electrolito gel muestra menores fluctuaciones y menores cambios durante su monitorización que el obtenido en medio líquido, al igual que se ha observado anteriormente en la **Figura 5.6**.

En la **Figura 5.15** también se pueden observar algunos transitorios, tanto en electrolito líquido como en electrolito gel. Estos transitorios implican valores muy bajos de corriente (nA), e indican la existencia de pequeñas picaduras metaestables en la superficie del acero inoxidable.

Los transitorios de corriente se pueden observar en ambas direcciones, dependiendo de cuál de los electrodos se está corroyendo. Por otra parte, los transitorios de corriente en el electrolito gel (**Figura 5.15-b**) son menos numerosos, presentan una menor amplitud y un tiempo de repasivación más lento que los transitorios encontrados en el electrolito líquido (**Figura 5.15-a**). Este comportamiento podría explicarse fácilmente por la limitación del transporte de masa en el electrolito gel, lo cual retrasa la llegada de iones cloruro y limita la difusión hacia el seno del electrolito de los iones y productos de corrosión, como se ha explicado en el apartado 5.1.4.

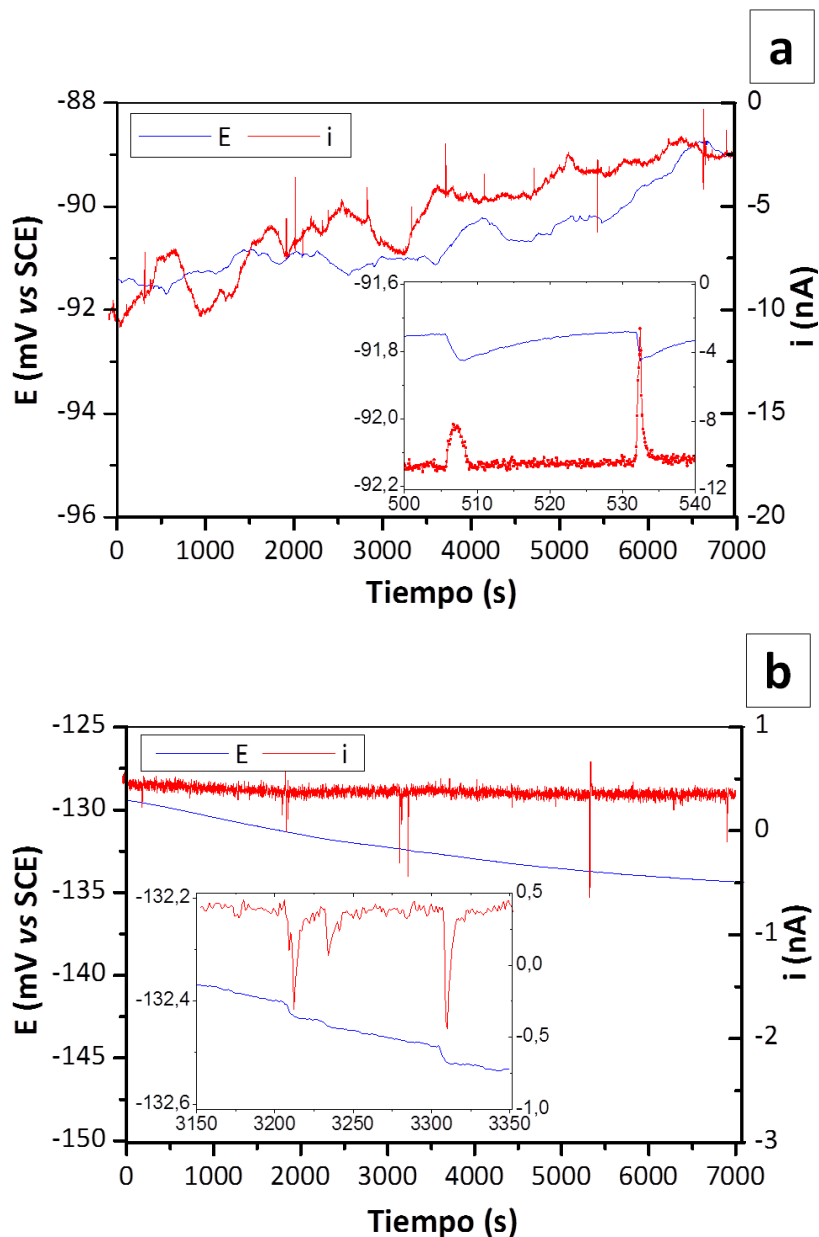


Figura 5.15. Registros temporales de las fluctuaciones de corriente y potencial adquiridas a 1 Hz en modo ZRA después de 2 h 20 min de inmersión del electrodo y una ampliación en la figura insertada: (a) Electrolito líquido-celda de laboratorio; (b) Electrolito gel-celda de laboratorio.

En la **Figura 5.16** se muestran los *PSD* de potencial y corriente calculados a partir la transformada rápida de Fourier. La buena superposición de las mismas, obtenidas a diferentes frecuencias empleando el electrolito líquido y el gel en la celda de laboratorio, valida las medidas de EN realizadas ^[46]. En la **Figura 5.16-a** se puede observar que las *PSD* de potencial en ambos electrolitos son idénticas a frecuencias superiores a 1 Hz, lo cual indica que el ruido a estas frecuencias se ha generado por el potencióstato. Teniendo en cuenta que la *PSD* del ruido de potencial debido a la instrumentación es de aproximadamente $10^{-10} \text{ V}^2 \text{ Hz}^{-1}$ a 10 mHz ^[47], se puede afirmar que el ruido de potencial medido en el gel en la parte de bajas frecuencias es similar al ruido debido a la instrumentación, lo cual sugiere que no está relacionado con los transitorios observados en la **Figura 5.15-b**. Sin embargo, la amplitud del ruido de potencial que muestra la *PSD* empleando el electrolito líquido es mayor que la del gel, pero es difícil relacionarlo con la forma de los pequeños transitorios observados en la **Figura 5.15-a**, debido a las grandes fluctuaciones que ocurren en el potencial.

Por otro lado, la **Figura 5.16-b** muestra las *PSD* calculadas a partir del ruido de corriente, el cual se debe principalmente a procesos de corrosión en ambos electrolitos, excepto en el electrolito gel a frecuencias superiores a 1 Hz, donde probablemente el ruido registrado proviene de la instrumentación. Además, el aumento de la *PSD* a muy bajas frecuencias en el electrolito líquido también se debe a las grandes y lentas variaciones del potencial, observadas con mayor claridad en la ampliación de la **Figura 5.15-b**. Por otro lado, ambas *PSD* muestran una meseta alrededor de 50 mHz seguida de una disminución de su pendiente ($f_s^{-\alpha}$), con valores de α cercanos a 2 para el electrolito gel y 0,7 para el electrolito líquido. Estos valores están relacionados con la forma de los transitorios. En el electrolito gel, todos los transitorios muestran un cambio repentino y una recuperación exponencial, mientras que en el líquido se pueden observar transitorios con diferentes formas, que varían desde un crecimiento rápido seguido de una repasivación exponencial o viceversa, hasta una iniciación y recuperación lentas (**Figura 5.15**).

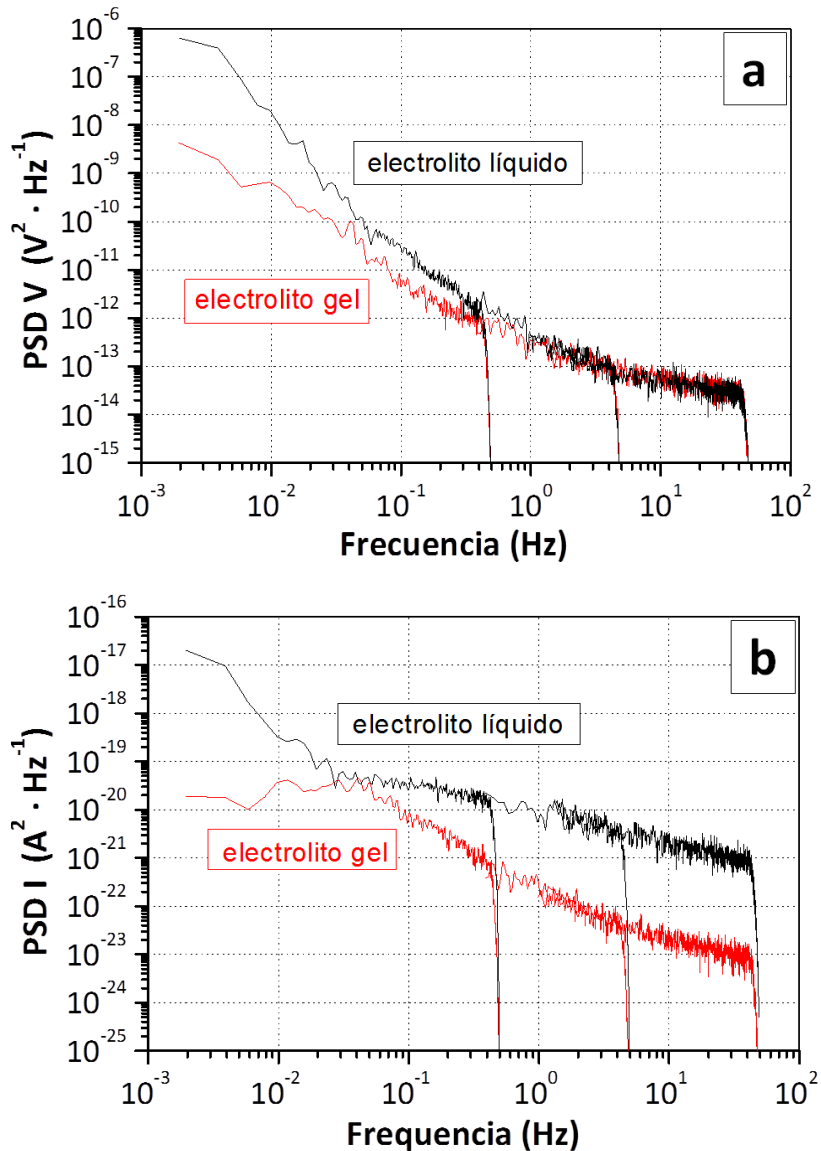


Figura 5.16. PSDs calculados a partir de las medidas de ruido que se muestran en la **Figura 5.15** para electrolito líquido y electrolito gel en la celda de laboratorio: (a) E ; (b) I .

Otro parámetro a tener en cuenta es la frecuencia de corte (f_c), la cual se puede relacionar con la disminución de los transitorios y la actividad del proceso de corrosión. f_c , definida como la intersección entre las líneas que definen la meseta a bajas frecuencias y la PSD en una escala log-log, presenta valores de 45 mHz y 110 mHz para electrolito gel y el electrolito líquido respectivamente [48]. Esto confirma que la constante de tiempo de repasivación de las picaduras, que es inversamente proporcional a f_c , es más rápida en el líquido que en el gel, como ya se ha observado en la **Figura 5.16**.

Otra forma de validar las medidas de ruido en modo ZRA utilizando dos electrodos idénticos, consiste en comparar Z_n con el módulo de la impedancia de los electrodos ($|Z|$). Se ha demostrado que cuando se usa un electrodo de referencia de SCE, Z_n es igual a $|Z|$ siempre que el ruido debido a la instrumentación no sea predominante ^[49]. En la **Figura 5.17** se muestra Z_n y los diagramas de Bode obtenidos de las medidas de EIS en cada electrodo, empleando el electrolito líquido y el electrolito gel.

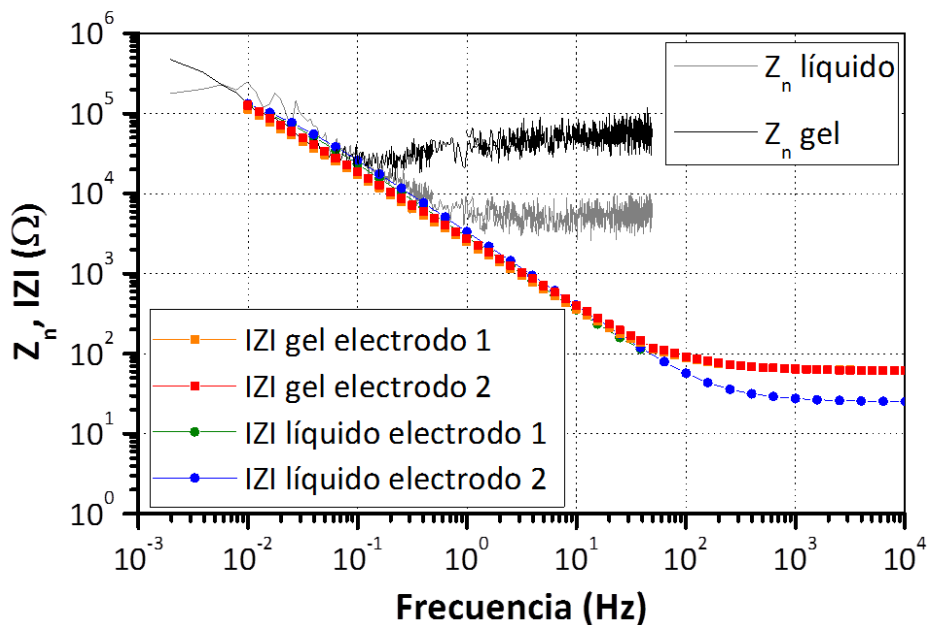


Figura 5.17. Valores de Z_n para los electrodos de acero inoxidable en electrolitos líquidos y en gel obtenidos a partir de mediciones EN realizadas en modo ZRA y módulos de impedancia $|Z|$ de los electrodos medidos por EIS en el *OCP*.

En la misma (**Figura 5.17**), se puede observar que, para un mismo electrolito, ambos electrodos tienen la misma impedancia. Se puede apreciar también que $|Z|$ es ligeramente más alto para el electrolito líquido que para el gel, excepto a altas frecuencias, debido a la menor conductividad del electrolito gel, como ya se ha comentado anteriormente (**Figura 4.11**). Además, como se esperaba, los valores de Z_n corresponden a $|Z|$ en el intervalo de frecuencias en el cual el ruido generado por los procesos de corrosión es mayor que el ruido de la instrumentación ($f_s < 0,5$ Hz electrolito líquido y $f_s < 0,1$ Hz electrolito gel). Estos resultados preliminares muestran la posibilidad de realizar medidas de EN empleando electrolitos gel.

Después de los ensayos se han observado los electrodos en busca de picaduras que justifiquen los transitorios observados en la **Figura 5.15**. Sin embargo, las picaduras en la superficie de los electrodos de acero inoxidable después de los ensayos son pequeñas e indetectables por microscopía óptica, lo cual es consistente con los transitorios de corriente generados por picaduras metaestables y registrados en el orden de los nA (**Figura 5.15**). Este hecho demuestra la pasividad del acero al *OCP* en ambos medios estudiados (electrolito líquido y electrolito gel con 0,5% NaCl). Estos resultados confirman lo observado anteriormente por otras técnicas electroquímicas como las curvas de polarización anódica cíclicas, donde se apreciaban cambios en la forma de las picaduras debido a la limitación del transporte de masa en los electrolitos gel, principalmente en los que contenían un alto contenido de glicerol (70%) (**Figura 5.10**).

Sin embargo, el modo ZRA no se puede usar en aplicaciones prácticas con la celda portátil, la cual comprende un solo electrodo de trabajo. Además, aunque esta celda se pudiese modificar, resultaría poco útil para el estudio de superficies reales y complejas o piezas en servicio de estructuras y componentes industriales, pues obtener dos piezas que sean idénticas fuera del laboratorio resulta muy complicado. Por lo tanto, las medidas de EN también se han realizado en modo potencioestático y galvanostático empleando la celda portátil y usando también como referencias las celdas de laboratorio con electrolitos líquido y gel. Estos modos, que no implican el uso de dos electrodos de trabajo idénticos, permiten polarizar el sistema hacia potenciales anódicos y estudiar el comportamiento del material en condiciones más agresivas que en el *OCP*.

5.1.3.2. Medidas de EN empleando el modo potencioestático

Los ensayos se han llevado cabo a potenciales anódicos que varían entre 150 y 350 mV vs SCE con el objetivo de seleccionar las condiciones en las que aparecía corrosión por picaduras. Estos potenciales se han seleccionado a partir de las curvas de polarización mostradas en la **Figura 5.7** y teniendo en cuenta los parámetros resumidos también en la **Figura 5.9**. Los valores se han tomado específicamente de la zona pasiva del material donde comúnmente se originan picaduras metaestables en las tres condiciones estudiadas (electrolito líquido-celda de laboratorio, electrolito gel-celda de laboratorio y electrolito gel-celda portátil). Los resultados para el electrolito líquido en la celda de laboratorio son similares a los obtenidos en la celda plana

y la celda Avesta. La **Tabla 5.7** recoge los potenciales estudiados y las formas de ataque observadas. Se puede observar que en el electrolito gel se formaron picaduras estables por debajo del E_{pic} , mientras que solo se pudieron observar picaduras metaestables en el electrolito líquido.

Tabla 5.7. Fenómenos que ocurren en los electrodos de acero inoxidable bajo diferentes polarizaciones anódicas en las tres condiciones estudiadas.

		Polarizaciones anódicas (mV vs SCE)			
		150	200	300	350
Líquido-celda laboratorio	Picaduras metaestables		Picaduras metaestables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>	Picaduras metaestables + Corrosión en resquicios	Picaduras metaestables + Corrosión en resquicios
			Picaduras metaestable s y estables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>	Picaduras metaestables y estables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>	Picaduras metaestables y estables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>
Gel celda laboratorio	Sin picaduras		Picaduras metaestable s y estables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>	Picaduras metaestables y estables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>	Picaduras metaestables y estables <i>(algunas veces corrosión en resquicios)</i>
Gel celda portátil	Sin picaduras		Picaduras metaestable s y estables	Picaduras metaestables y estables	Picaduras metaestables y estables

Además, en el caso de la celda de laboratorio empleando tanto el electrolito líquido como el gel, se han encontrado picaduras en el resquicio originado entre la laca aplicada para proteger los bordes y el metal, especialmente a medida que aumentaba el sobrepotencial anódico. Este fenómeno confirma nuevamente la eficacia de la celda portátil para evitar la aparición de la no deseada corrosión en resquicios que muchas veces interfiere en los ensayos de resistencia a corrosión por picaduras de aceros inoxidables ^[50-52].

Para centrarse brevemente en los resultados más relevantes, de todos los experimentos llevados a cabo en modo potencioestático, se han elegido los datos obtenidos a 200 mV vs SCE. Además, este valor de potencial tanto empleando el electrolito gel como el electrolito líquido

asegura la aparición de picaduras en la superficie del metal a pesar de estar en la zona pasiva en las curvas de polarización (**Figura 5.9**). La **Figura 5.18** muestra el ruido en corriente adquirido a 100 Hz empleando el electrolito líquido.

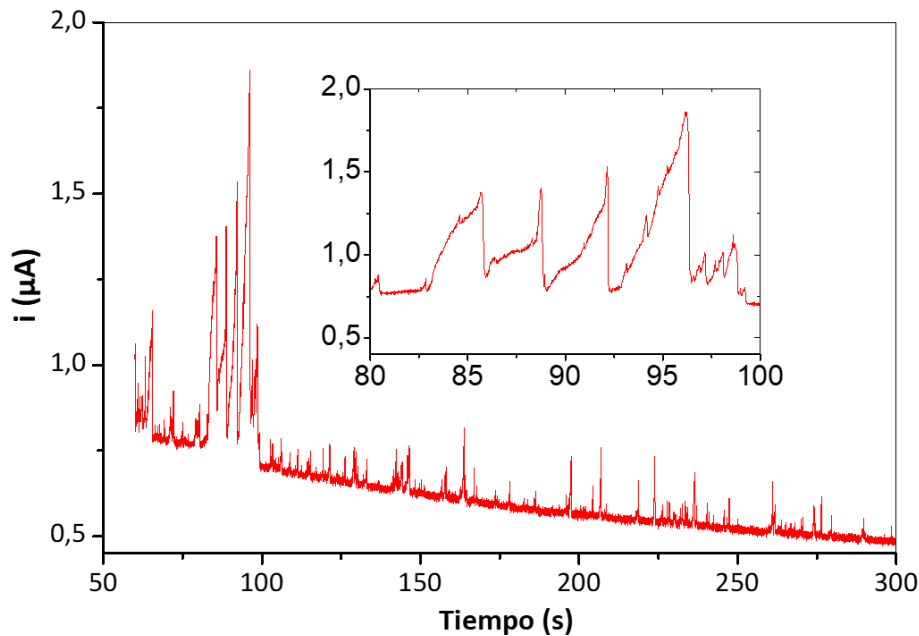


Figura 5.18. Registro de tiempo de las fluctuaciones de i obtenidas a 100 Hz cuando el electrodo de trabajo se polarizó a 200 mV vs SCE empleando el electrolito líquido en la celda de laboratorio.

Los resultados obtenidos en electrolito líquido, en ausencia de corrosión en resquicios, muestran transitorios de corriente muy frecuentes en el rango de μA durante el inicio de la polarización anódica (**Figura 5.18**). Luego, el número y la amplitud de los transitorios de corriente disminuyen progresivamente hasta que se completa la repasivación. Después de aproximadamente 2 h de exposición, la corriente de pasivación alcanza un valor estacionario de $0,15 \mu\text{A}$ y se pueden observar muy pocos transitorios. En comparación con los experimentos realizados al *OCP* en el modo ZRA (**Figura 5.15**), los transitorios de corriente son más numerosos y de mayor amplitud al potencial anódico (-200 mV). Además, se puede apreciar que estos transitorios poseen diferentes formas, revelando una diferencia en la constante de tiempo de repasivación. Algunas de estas diferencias encontradas en la forma de los transitorios se han descrito anteriormente en la literatura ^[53], de modo que se dividen en dos tipos de transitorios: el primero se distingue por un lento crecimiento, seguido por un descenso repentino relacionado con la repasivación de la picadura; mientras que el segundo tipo se caracteriza por un incremento repentino seguido por una lenta disminución, relacionada con una repasivación más lenta. El

primer tipo es característico de las aleaciones de hierro y el segundo tipo parece ser característico del aluminio y de la iniciación no química de la corrosión (como por ejemplo: defectos por abrasión y arañazos) (**Figura 5.15** y **5.18**). En el modo ZRA el proceso de repasivación de las pequeñas picaduras formadas es lento debido probablemente a que está controlado por las reacciones catódicas al *OCP*. Sin embargo, la repasivación de las picaduras en modo potencioestático, incluso siendo mucho más grandes, es mucho más rápida debido a una conmutación repentina de estado activo al pasivo, tal y como se ha observado otras veces para aleaciones de hierro ^[54].

La **Figura 5.19** presenta los *PSD* correspondientes a los registros de tiempo de las fluctuaciones de corriente obtenidas cuando el electrodo de trabajo se polariza a 200 mV vs SCE, determinados sucesivamente, primero a 100 Hz (curva a), luego a 10 Hz (curva b), después a 1 Hz (curva c) y finalmente 100 Hz (curva d). Al contrario de las *PSD* obtenidas en el modo ZRA (**Figura 5.16**), las *PSD* de la **Figura 5.19** no muestran una buena superposición en los intervalos de frecuencia utilizados para las medidas. Esto se debe a que el proceso de corrosión por picaduras no se encontraba en estado estacionario y variaba en el tiempo, por lo cual la relevancia de los *PSD* calculadas después de un largo período de tiempo (curva c) resulta cuestionable. Sin embargo, está claro que la disminución en la amplitud de las *PSD* a bajas frecuencias con el tiempo proviene de la disminución de los transitorios (tanto en número como en intensidad), los cuales están relacionados con la generación de picaduras. Estos transitorios, después de algún tiempo (curva d), prácticamente desaparecen y las fluctuaciones de corriente registradas se deben al ruido del potencioestato, como lo demuestra el aumento de la *PSD* con la frecuencia (**Figura 5.19**).

Curiosamente, en el modo ZRA no se observa el aumento de la *PSD* con la frecuencia (**Figura 5.16**), aunque la amplitud de las fluctuaciones de corriente registradas es de similar orden de magnitud (nA) que en el modo potencioestático después de 2 h de inmersión del electrodo de trabajo en el electrolito líquido. Esto puede explicarse por las diferencias en los rangos *I/E* empleados en el equipo para los diferentes modos de medida (*I/E* = 60 nA en modo ZRA y *I/E* = 6 μ A en modo potencioestático), lo cual produce una resistencia de medida más alta en el modo ZRA que en el modo potencioestático.

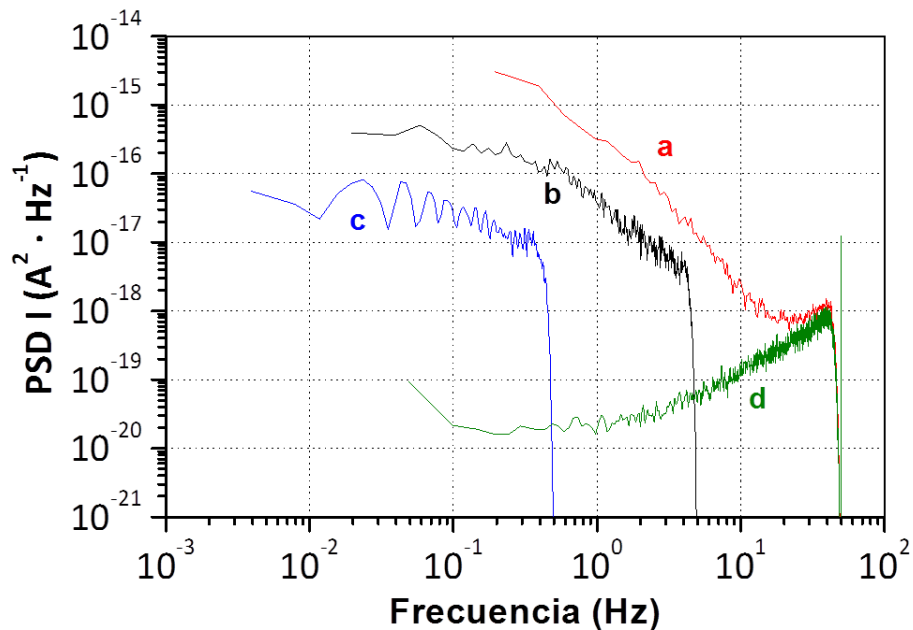


Figura 5.19. PSD de las fluctuaciones de corriente adquiridas sucesivamente (a: $f_s = 100$ Hz durante 5 min, b: $f_s = 10$ Hz durante 9 min, c: $f_s = 1$ Hz durante 120 min, d: $f_s = 100$ Hz durante 5 min).

En la **Figura 5.20** se incluye un ejemplo de los registros de tiempo obtenidos empleando el electrolito gel en la celda de laboratorio para una f_s de 1 Hz. En la misma se puede observar que las fluctuaciones de corriente revelan un comportamiento diferente al descrito anteriormente en el modo ZRA. Cuando el electrodo de trabajo se polariza a 200 mV vs SCE, la corriente permanece en un valor bajo de alrededor 0,5 μ A, durante unos pocos cientos de segundos, mostrando transitorios debido la generación de picaduras (**Figura 5.20-a**) hasta que se inicia el crecimiento estable de una picadura y seguidamente la corriente aumenta casi linealmente, alcanzando un valor de 2,7 mA al final de la medida al cabo de 2 h.

Inicialmente, la capa pasiva formada sobre el acero inoxidable parece menos propensa a la iniciación de picaduras en el electrolito gel que en electrolito líquido (**Figura 5.20**). Tal y como también se ha observado en el modo ZRA, donde se obtiene un nivel más bajo de la PSD a alta frecuencia en electrolito gel (**Figura 5.16**) que en el líquido, lo cual indica transitorios relacionados con picaduras metaestables más escasos y más débiles en el electrolito gel. Sin embargo, tras aplicar unos minutos la polarización empleando el electrolito gel, se inicia una picadura que no se repasa durante todo el tiempo que dura la medida (**Figura 5.20-a**).

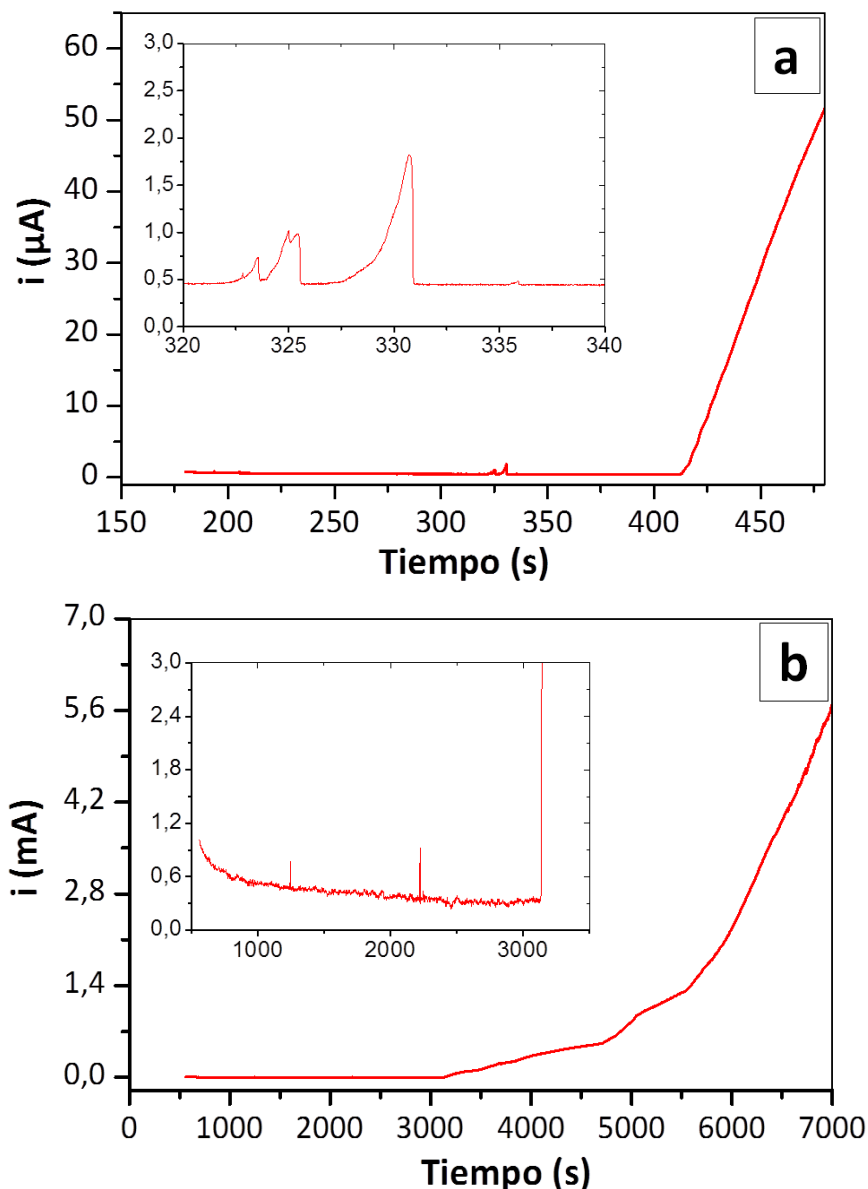


Figura 5.20. Registros de tiempo de las fluctuaciones de corriente cuando el electrodo de trabajo de acero inoxidable se polarizó a 200 mV frente a SCE en el tiempo 0: (a) Electrolito gel-celda de laboratorio ($f = 100$ Hz); (b) Electrolito gel-celda portátil ($f = 1$ Hz).

Este comportamiento, tiene lugar también con la celda portátil, empleando el electrolito gel, lo cual confirma que bajo polarización anódica en el electrolito gel se dificulta la repasivación de las picaduras una vez que se inician. En la **Figura 5.20-b** se pueden observar transitorios durante los cinco primeros minutos de inmersión. Al cabo de 1 h inmersión aproximadamente, la corriente aumenta abruptamente hasta alcanzar un valor de 7,3 mA al final de las 2 h de adquisición. La pendiente del incremento de corriente a partir de los 3000 s aproximadamente (**Figura 5.20-b**) cambia con el tiempo, lo cual podría relacionarse probablemente con la iniciación y el crecimiento de varias picaduras estables.

La capacidad de crecimiento de una picadura está limitada por el transporte de iones cloruros desde el electrolito hasta donde se ha formado la misma ^[55]. Los orígenes de este fenómeno se basan en el hecho de que las picaduras en acero inoxidable crecen bajo control por difusión ^[56,57]. En el estado de crecimiento estable, la profundidad de la picadura proporciona una barrera de difusión ^[58]. Sin embargo, una vez que se rompe la capa pasiva, la hidrólisis de los cationes de hierro liberados durante el proceso, conlleva a la acidificación del medio dentro de la picadura ^[59], lo cual intensifica el ataque corrosivo y acelera la disolución continua del metal. Se cree que, aunque en el electrolito gel, está más limitada la difusión, una vez que se polariza la muestra, la corrosión localizada se encuentra más favorecida, pues los iones Cl^- están menos libres y pueden romper más fácilmente la capa pasiva. Una vez iniciado el ataque, los mismos productos de corrosión que se localizan en el interior de la picadura, favorecen la formación de un medio muy agresivo como pueden ser celdas de pH y concentración diferencial entre el fondo y el exterior de la picadura. Este hecho, propicia el continuo crecimiento y la formación de las picaduras estables observadas.

Al finalizar los ensayos, se han notado burbujas en el electrolito gel empleando la celda portátil, las cuales posiblemente sean debidas al hidrógeno generado por la acidificación local del medio en el interior de las picaduras formadas en el electrodo de trabajo. El mecanismo autocatálítico de la corrosión localizada aparece explicado detalladamente en el apartado 1.4.1 del capítulo 1.

Al observar las probetas ensayadas por microscopía óptica, se detectan picaduras en todos los casos estudiados. Las picaduras son pequeñas en las probetas ensayadas con electrolito líquido (**Figura 5.21-a**), lo cual es coherente con los transitorios observados (**Figura 5.18**) y que se asocian a picaduras metaestables. En las probetas ensayadas utilizando el electrolito gel, tanto en la celda de laboratorio como en la celda portátil, se observan picaduras grandes y redondeadas (**Figura 5.21-b**), correspondientes con los incrementos de corriente observados en la **Figura 5.20**, que sugerían picaduras que progresaban establemente mediante un mecanismo autocatálítico.

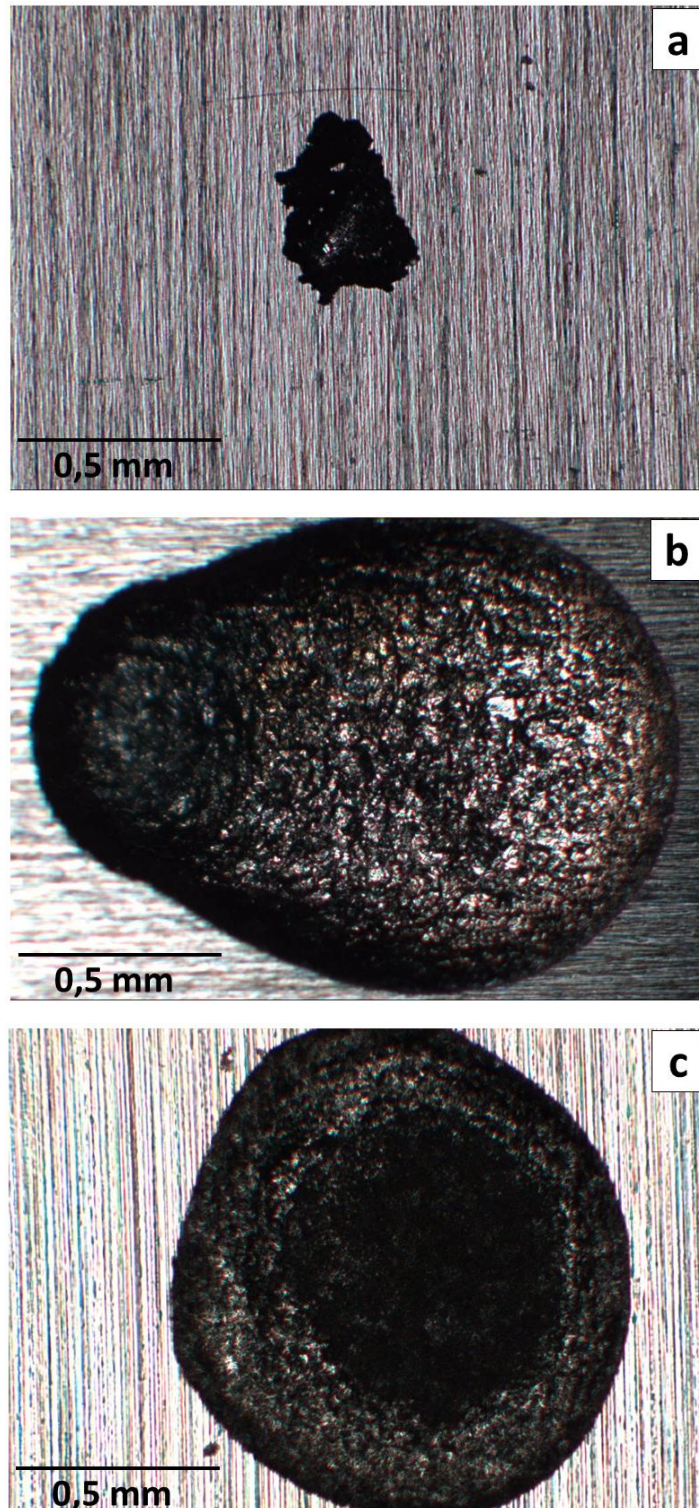


Figura 5.21. Imágenes de las picaduras obtenidas por microscopía óptica después de las medidas de EN en modo potencioestático llevadas a cabo a 200 mV vs SCE: (a) Electrolito líquido en la celda de laboratorio; (b) Electrolito gel de laboratorio; (c) Electrolito gel en la celda portátil.

Se puede concluir que, en el electrolito líquido, el método potencioestático tiende a favorecer la corrosión en resquicios y las picaduras metaestables a sobrepotenciales moderados.

Por otro lado, en el electrolito gel, el método es demasiado agresivo para investigar las picaduras metaestables originadas sobre el acero inoxidable, ya que, una vez iniciado el ataque, la corriente puede aumentar drásticamente y conducir a la formación de picaduras estables. Por lo tanto, resulta interesante realizar las medidas empleando el método galvanostático, con el objetivo de evitar el incremento brusco de la corriente y la iniciación de picaduras estables en electrolitos gel durante las medidas de EN.

5.1.3.3. Medidas de EN empleando el modo galvanostático

En el modo galvanostático, se ha aplicado una corriente anódica de $2,5 \mu\text{A}$ (densidad de corriente de $1,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) tanto para el electrolito líquido como para el gel. Esta densidad de corriente se ha elegido en la región pasiva de las curvas de polarización obtenidas para el acero inoxidable en ambos medios estudiados (**Figura 5.7** y **5.8**) y en ambas celdas electroquímicas. El objetivo de utilizar este método es polarizar el metal para verificar la capacidad de la técnica (EN) para monitorizar la nucleación y el crecimiento de picaduras metaestables, sin la formación de picaduras estables, como ocurre en el electrolito de gel en modo potencioestático.

La **Figura 5.22** muestra los registros temporales de potencial adquiridos a las diferentes f_s (100 Hz, 10 Hz y 1 Hz) en las tres condiciones estudiadas (electrolito líquido-celda laboratorio, electrolito gel- celda laboratorio y electrolito gel-celda portátil). Como se puede apreciar en la **Figura 5.22**, en cuanto se aplica la corriente de $2,5 \mu\text{A}$, E se desplaza hacia el E_{pic} donde se comienzan a observar transitorios de gran amplitud asociados al inicio de la formación de picaduras metaestables. Estos transitorios se pueden observar desde los primeros registros de tiempo obtenidos a 100 Hz (curvas a) en ambos electrolitos, tanto en la celda de laboratorio como en la celda portátil. Posteriormente, la amplitud de las fluctuaciones de potencial se hace muy grande, aumentando desde 0,6 V a 0,1 V vs SCE en electrolito líquido (celda de laboratorio), de 0,4 V a 0,15 V en electrolito gel en la celda de laboratorio y desde 0,35 V a 0,15 V en electrolito gel en la celda portátil. Este comportamiento, que aparece antes en la celda portátil, no corresponde a un proceso de corrosión por picaduras, sino a las oscilaciones entre el E_{pic} del acero inoxidable y un potencial medio inferior que se encuentra en la región pasiva del material (**Figura 5.9**). Esto puede explicarse por el control galvanostático al cual se ha sometido el electrodo en su región pasiva. Al imponer una corriente anódica de $1,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al acero inoxidable, se

provoca el consiguiente desplazamiento del potencial hacia valores más anódicos y menos nobles, lo cual propicia cambios bruscos del sistema y grandes fluctuaciones (**Figura 5.22**). Posteriormente, después de un tiempo, el cual es mucho más corto en la celda portátil, las oscilaciones se detienen y el potencial se desplaza hacia valores cercanos al *OCP*, indicando que el electrodo alcanza el estado de pasividad estable.

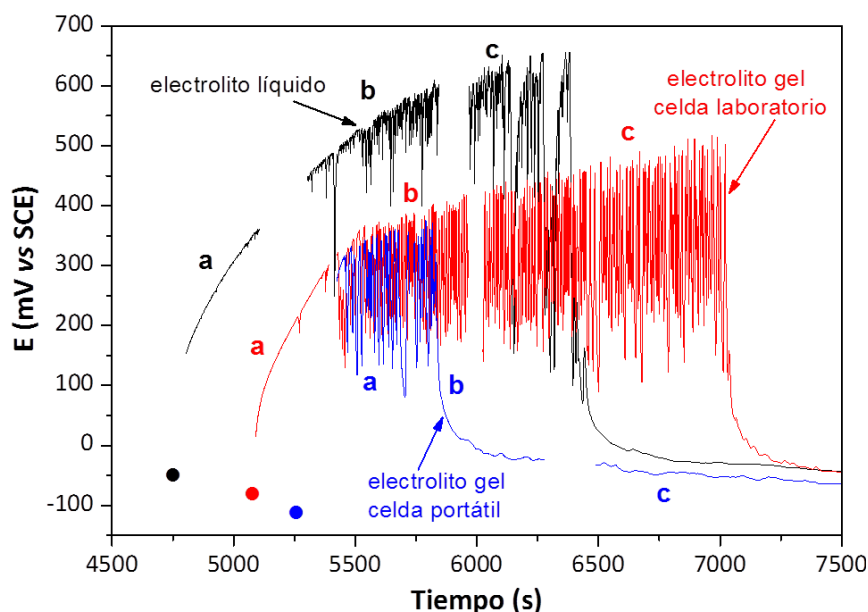


Figura 5.22. Registros de tiempo de las fluctuaciones de potencial bajo control galvanostático empleando el electrolito líquido y el gel y en la celda de laboratorio y en la celda portátil obtenidas sucesivamente a: (a) 100 Hz; (b) 10 Hz; (c) 1 Hz. Los puntos indican los tiempos en los que se inició la aplicación de la intensidad de corriente anódica de $1,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A pesar de que los sistemas estudiados, mostrados en la **Figura 5.22** no se encontraban en estado estacionario, se han calculado las *PSD* para los registros de tiempo obtenidos a cada frecuencia y se han representado en la **Figura 5.23**. Las *PSD* se han nombrado desde “a” hasta “e”, según el orden cronológico en que se han realizado las medidas. Para determinar las *PSD* en zonas de actividad o pasividad potencialmente comparables, los registros de tiempo que muestran la transición desde potenciales altos a potenciales bajos (curva “c” para el electrolito líquido en la celda de laboratorio, curva “b” para el gel en la celda portátil), se han dividido en dos partes, antes y después de la transición, calculándose las *PSD* en ambas partes.

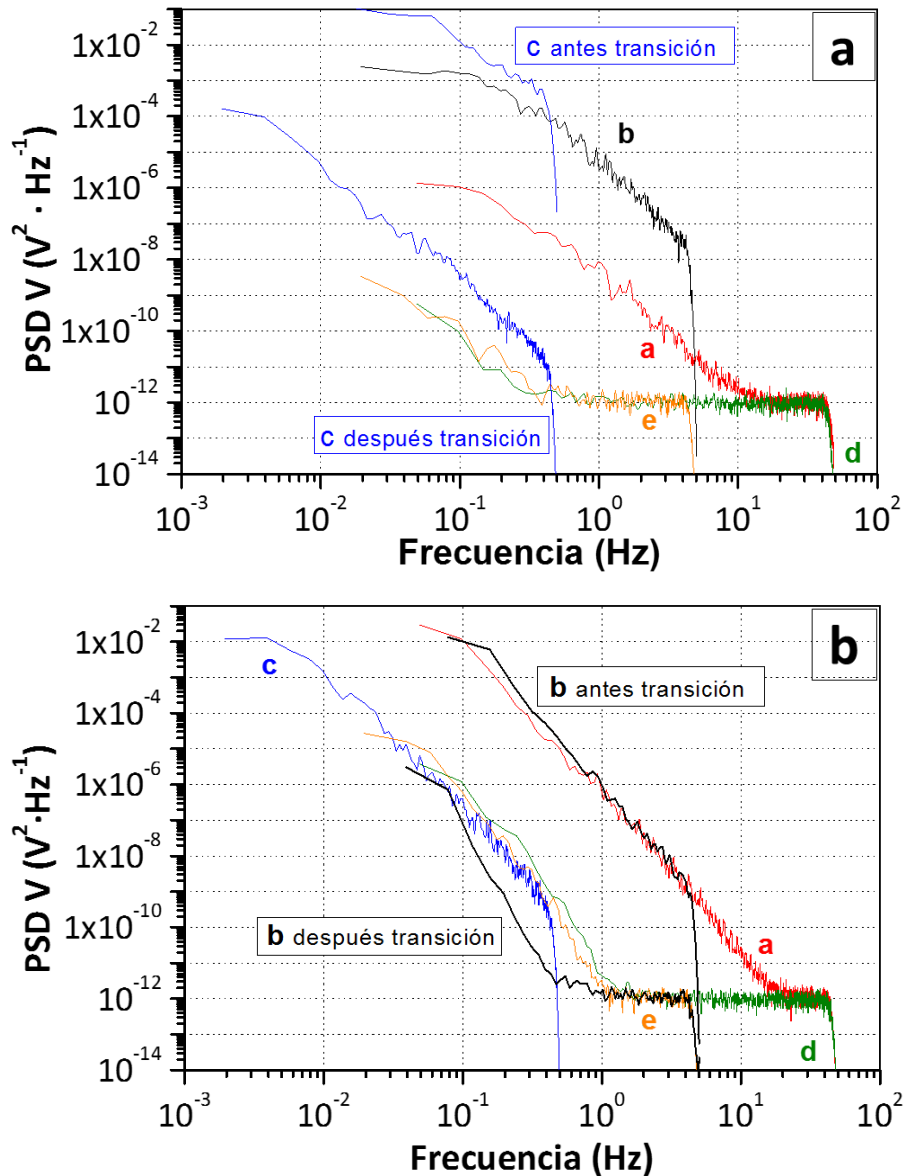


Figura 5.23. PSD de las fluctuaciones de potencial obtenidas en modo galvanostático: (a) En electrolito líquido- celda de laboratorio; (b) En electrolito gel-celda portátil.

En la **Figura 5.23-a** aparecen las *PSD* correspondientes al electrolito líquido en la celda de laboratorio, mientras que en la **Figura 5.23-b** se han representado las *PSD* para el electrolito gel empleando la celda portátil. En el electrolito líquido (**Figura 5.23-a**), la intensidad del ruido del potencial debido a las picaduras metaestables se incrementa con el tiempo, lo que explica la no superposición de las curvas “a”, “b” y “c”, así como el aumento del nivel de las mismas hasta la transición a la pasivación. Después de la pasivación, la *PSD* disminuye drásticamente (curvas “d” y “e”) hasta alcanzar un nivel inferior al ruido del potencial de la instrumentación en modo galvanostático (10⁻¹⁰ V² Hz⁻¹ a 10 mHz ^[47]).

En la celda portátil, **Figura 5.23-b**, se puede observar el mismo comportamiento de las *PSD* observado para el electrolito líquido en la celda de laboratorio (**Figura 5.23-a**), con una fuerte disminución de la *PSD* después de la transición a la pasivación (curva “b”). Sin embargo, la *PSD* en la celda portátil es mucho mayor que en el líquido después de la transición (curva “c”) y este nivel más alto también se puede observar más tarde (curvas “d” y “e”), en frecuencias inferiores a 1 Hz. Esto es coherente con los transitorios observados en la celda portátil después del retorno al *OCP* (**Figura 5.22**). Aunque los valores de densidad de corriente y de *E* sugieren un estado pasivo del material, cierto nivel de actividad aún persiste, lo cual probablemente esté relacionado con el mayor acceso del oxígeno atmosférico a la interfaz metal-electrolito de la celda portátil, si se compara con la celda de laboratorio (**Figura 5.11**).

En la **Figura 5.24** se muestran las imágenes de las picaduras originadas durante los experimentos, obtenidas mediante microscopía óptica. En las mismas se confirma que las fluctuaciones de potencial observadas al comienzo de las adquisiciones temporales (**Figura 5.22**) corresponden con la generación de picaduras tanto en el electrolito líquido como en el electrolito gel. Como se puede apreciar en la **Figura 5.24**, la morfología de las picaduras es bastante similar en ambos electrolitos, lo cual confirma que en el modo galvanostático, es posible obtener pequeñas picaduras metaestables tanto en el electrolito gel como en el electrolito líquido, a diferencia de las obtenidas en modo potencioestático, que eran grandes y estables (**Figura 5.24**).

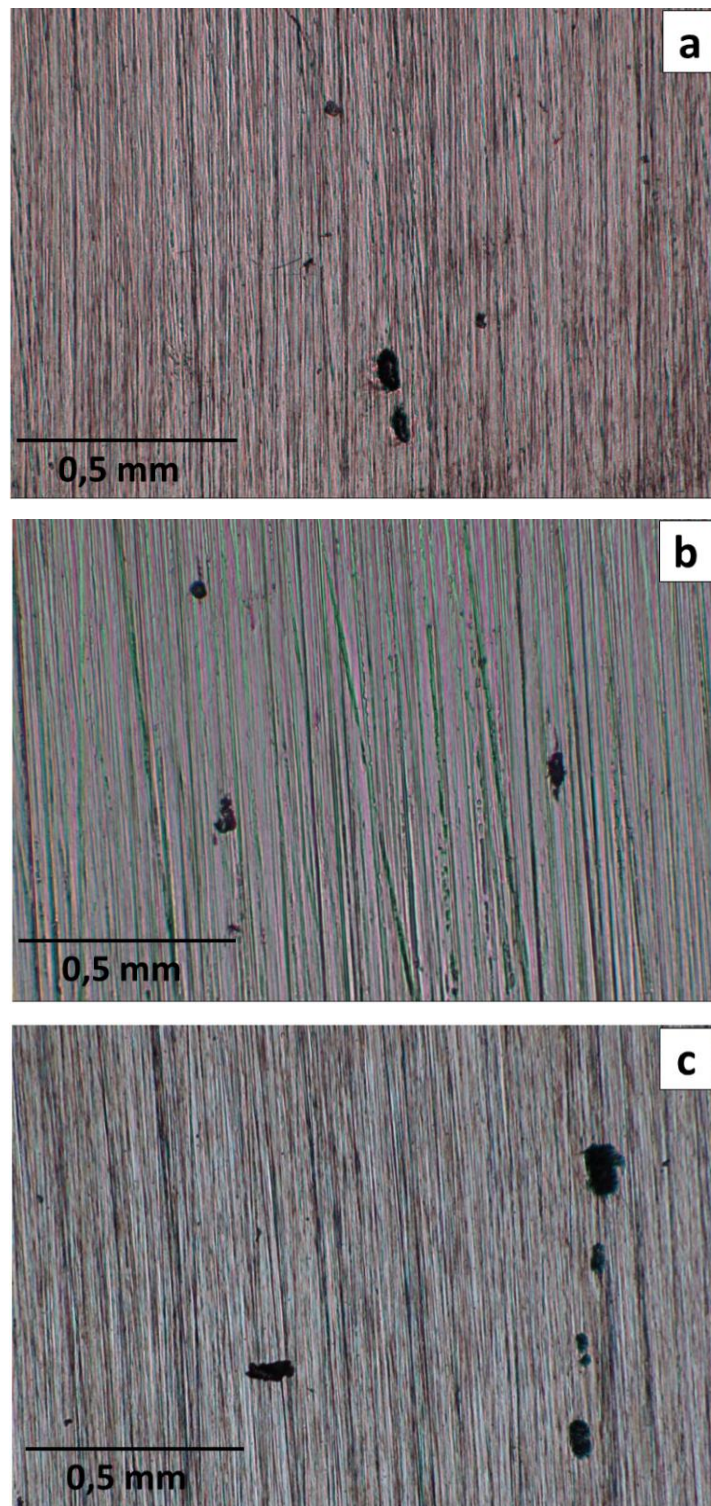


Figura 5.24. Imágenes de la morfología de las picaduras obtenidas mediante microscopía después de las medidas galvanostáticas: (a) Electrolito líquido en la celda de laboratorio; (b) Electrolito gel en la celda de laboratorio; (c) Electrolito gel en la celda de gel portátil.

Los resultados mostrados en este apartado permiten validar el empleo de electrolito gel para monitorizar y detectar la corrosión localizada y la pasividad de los aceros inoxidable a través de medidas de EN, teniendo en cuenta que no se conocen resultados previos sobre el empleo de

electrolitos gel con esta técnica. Las medidas arrojan diferentes resultados dependiendo del modo de medida empleado (ZRA, galvanostático, potentiostático) y el diseño de la celda electroquímica. El modo ZRA, tradicionalmente usado podría brindar ventajas para llevar a cabo una monitorización, pero a su vez presenta el inconveniente del estricto diseño, al ser necesario emplear dos electrodos idénticos. Los resultados obtenidos en el modo potenciostático son variables y las picaduras formadas en el electrolito gel mucho más agresivas que en el líquido para un mismo potencial aplicado (200 mV). Por último, mediante control galvanostático se puede generar una corrosión más controlada, en la cual el tamaño de las picaduras y los transitorios encontrados son más similares, tanto en gel como en líquido, y sin depender de la celda electroquímica utilizada. Además, se confirma que el uso de la celda portátil con electrolito gel reduce el riesgo de corrosión en resquicios.

5.2. Acero inoxidable con picaduras inducidas y oxidado a alta temperatura.

Con el objetivo de evaluar la capacidad de los electrolitos gel para estudiar el comportamiento a corrosión del acero inoxidable en un estado menos pasivo que el recientemente discutido, se han estudiado muestras que habían recibido tratamientos para deteriorar su resistencia. Para ello, se ha elegido el electrolito gel que presenta el medio más agresivo (NaCl) y un 40% de glicerol y los resultados más relevantes sobre las piezas picadas y oxidadas se muestran a continuación. Además, se han realizado medidas utilizando el electrolito líquido con la misma concentración de NaCl para comparar.

5.2.1. Estudio microscópico de las probetas.

En la **Figura 5.25** se muestran imágenes de algunas de las picaduras originadas en la superficie del acero inoxidable mediante su exposición a FeCl_3 antes de estudiar su comportamiento a corrosión. Como se puede apreciar, las picaduras son bastante profundas e irregulares. En la columna de la derecha de la **Figura 5.25** se puede apreciar un ejemplo de las imágenes en 3D de las picaduras obtenidas por microscopía-opto-electrónica. A partir de ellas,

se puede estimar que la profundidad de las picaduras más relevantes que han aparecido en el acero inoxidable (Tabla 3.1, chapa) se encuentra entre 200-400 μm .

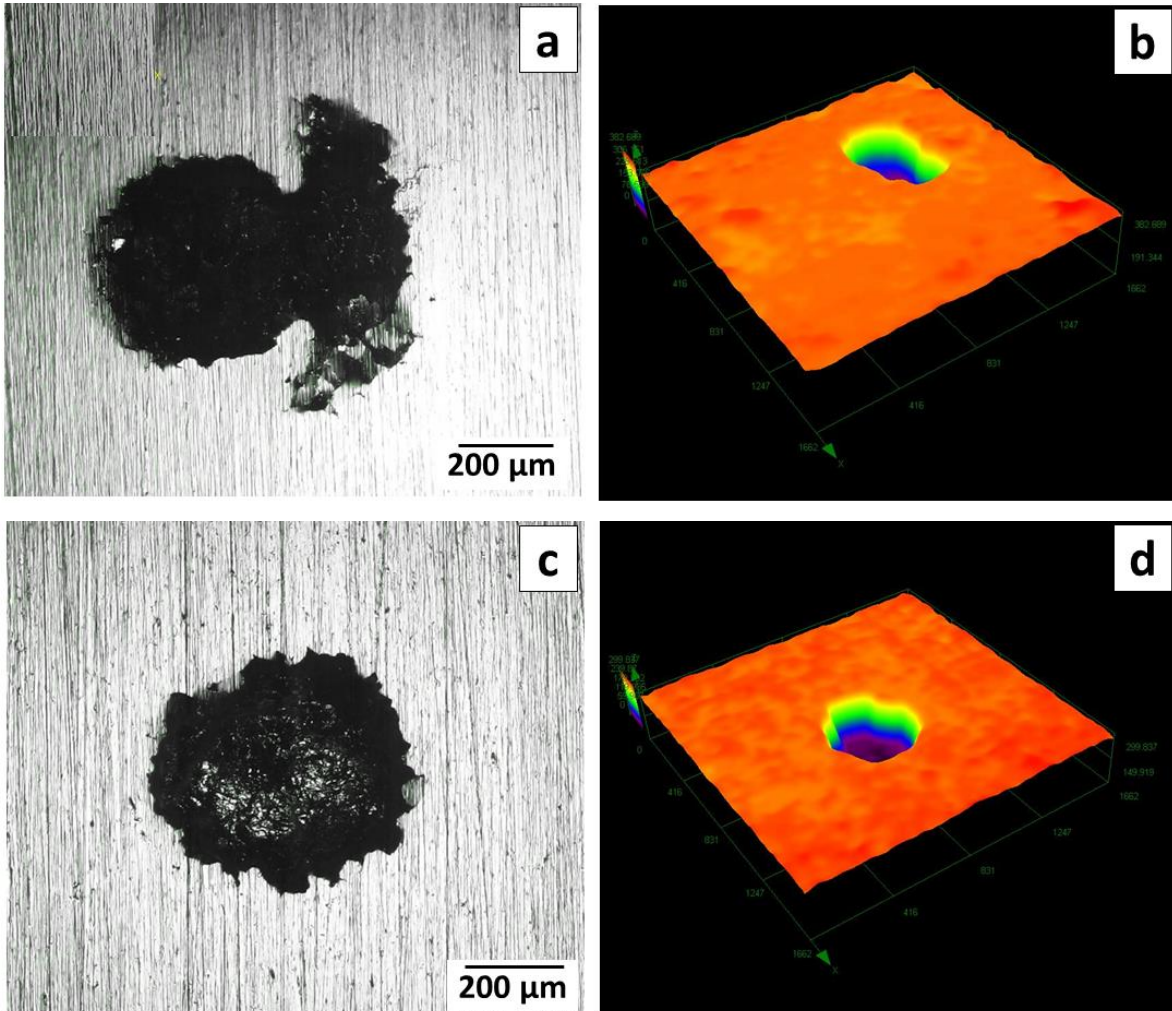


Figura 5.25. Imágenes de las picaduras originadas sobre la superficie del acero inoxidable: (a) y (c) Imágenes en 2D; (b) y (d) Imágenes en 3D.

En la **Figura 5.26** se incluye una foto de la superficie de una de las muestras oxidadas, las cuales presentan una capa continua de óxidos formados a alta temperatura. Además, se aprecian numerosas picaduras mucho más pequeñas que las originadas en las probetas anteriores. Estas picaduras podrían haberse originado debido a la presencia de algún defecto superficial o inclusión durante la oxidación ^[60]. Asimismo, se puede apreciar que las probetas oxidadas presentan un color amarillo rojizo (**Figura 5.26**), que confirman la presencia de óxidos probablemente ricos en Fe en la superficie del acero y que definirán su comportamiento a corrosión.

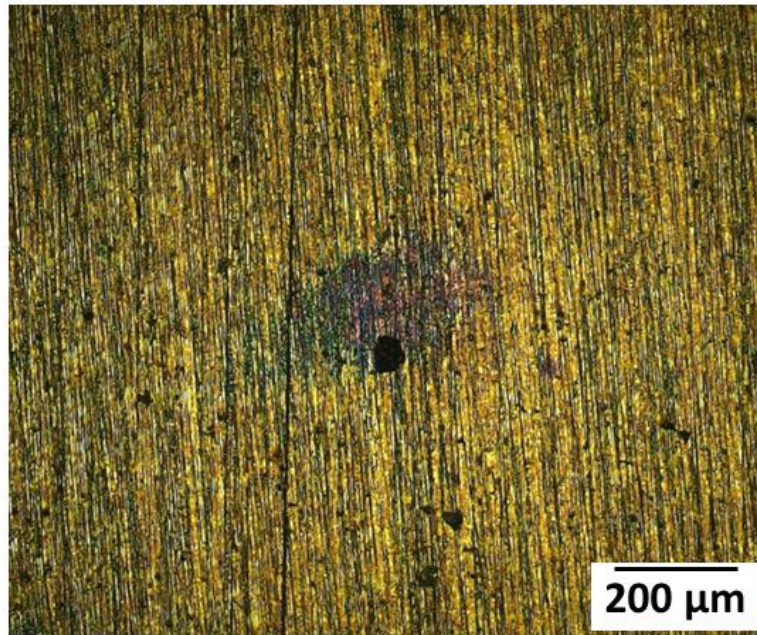


Figura 5.26. Imagen de la superficie de una probeta oxidada.

5.2.2. Ensayos electroquímicos no destructivos.

En la **Figura 5.27** se muestran ejemplos de la estabilización del *OCP* en las probetas de acero inoxidable con picaduras y oxidadas. En la misma se puede observar que la estabilización es rápida en ambos medios, quizás un poco más rápida en el electrolito gel que en el líquido como se sugería anteriormente (**Figura 5.6**). Sin embargo, la estabilización del *OCP* en el electrolito gel para el acero inoxidable con picaduras y oxidado es un poco más lenta que la mostrada para el acero inoxidable en estado pasivo (**Figura 5.6**). Estos resultados podrían relacionarse con la poca homogeneidad, la actividad de las picaduras y la capa de óxidos presente en las nuevas probetas en comparación con las probetas anteriores de acero inoxidable, las cuales presentaban una superficie uniforme. Además, se puede percibir que la estabilización es mucho peor en las muestras oxidadas que en las que presentan picaduras, lo cual está posiblemente relacionado con la presencia de óxidos en la superficie y la aparición de picaduras metaestables durante la medida.

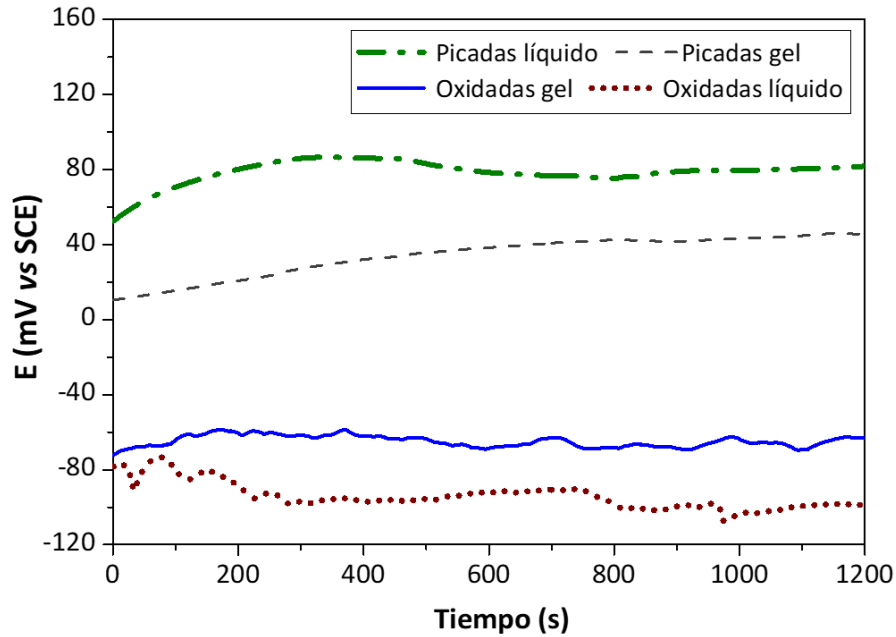


Figura 5.27. Estabilización del *OCP* para las probetas con picaduras y oxidadas a alta temperatura empleando el electrolito líquido y el gel con 0,5% NaCl.

En la **Tabla 5.8** se resumen los valores de *OCP* obtenidos tras la estabilización de los inoxidables picados y oxidados. Los valores muestran una elevada dispersión, fundamentalmente en las probetas con picaduras, pero es importante señalar que el aspecto previo del área que se ha tenido en cuenta para la realización de las medidas en estas muestras es bastante heterógeno, al igual que lo son las picaduras formadas. Además, los resultados obtenidos son una media de varias medidas realizadas en las superficies estudiadas. De todas formas, los resultados no muestran gran diferencia entre el *OCP* registrado empleando el electrolito líquido y el gel.

Tabla 5.8. Valores de estabilización del *OCP* para las probetas picadas y oxidadas empleando el electrolito gel con 0,5% NaCl.

<i>OCP</i> (mV vs SCE)		
Electrolito	Probetas picadas	Probetas oxidadas
Líquido	68 ± 59	-96 ± 25
Gel	45 ± 93	-57 ± 8

Por otro lado, los valores de estabilización del *OCP*, aunque son menores para las probetas oxidadas, sugieren que el acero se encuentra pasivo o con una actividad moderada en el medio estudiado (0,5% NaCl), pues no se registran los valores de *OCP* típicos de un acero inoxidable cuando se corroe activamente en medios con cloruros ^[61-63].

En la **Figura 5.28** se muestran los resultados obtenidos de R_p para las probetas picadas. En la misma aparece un ejemplo de las curvas obtenidas y los valores medios calculados a partir de ellas junto con su desviación estándar. A pesar de la dispersión experimental encontrada en estos resultados, los datos demuestran la capacidad del electrolito gel para identificar la disminución en la resistencia a corrosión del material causada por las picaduras formadas previamente. Al comparar estos resultados con los obtenidos sobre probetas en estado pasivo (**Tabla 5.4**), se puede apreciar que, como es lógico, la resistencia del material ha disminuido al originarse las picaduras. Además, al comparar los resultados entre electrolito líquido y el gel, se mantiene la misma tendencia, siendo un poco menor la R_p en el líquido que en el gel.

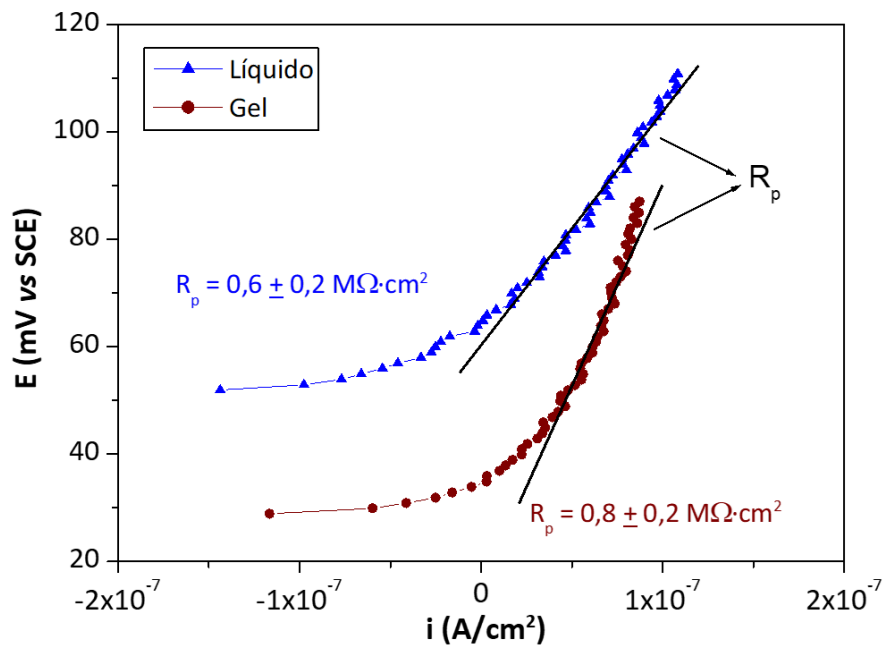


Figura 5.28. Ejemplos de las medidas de polarización lineal y de la determinación de las pendientes para calcular los valores de R_p para las probetas picadas en electrolitos con 0,5% NaCl.

La elevada dispersión experimental en este caso, se justifica debido a que, aunque se han llevado a cabo varios ensayos para intentar reproducir las mismas condiciones, resulta muy complicado que todas las picaduras encontradas en la superficie de la probeta hayan progresado de la misma forma y hayan alcanzado las mismas dimensiones, pudiendo variar su grado de pasividad o peligrosidad. Es decir, el material inicial sobre el que se han llevado a cabo las diferentes medidas tenía una inevitable dispersión intrínseca en su comportamiento a corrosión.

Los resultados de R_p obtenidos en las probetas oxidadas se muestran en la **Figura 5.29**. A pesar de la dispersión experimental, los resultados son similares en ambos medios, aunque sugieren una resistencia a corrosión del material más alta en el electrolito líquido que en el gel. Al comparar los valores obtenidos con el acero en estado pasivo (**Tabla 5.4**), sin tratamiento, se puede confirmar que la capa de óxidos formada sobre la superficie posee cierto carácter protector en medios con 0,5% NaCl. Probablemente, pese a la destrucción de la capa pasiva que implica la exposición a alta temperatura, los óxidos formados tengan un cierto efecto barrera y la velocidad de corrosión no se ve afectada de forma significativa en ausencia de polarizaciones.

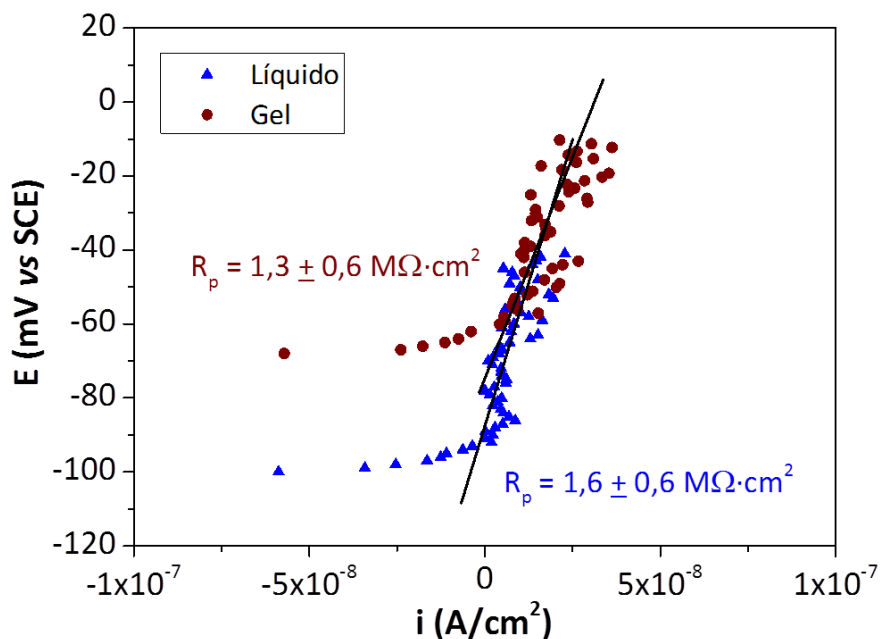


Figura 5.29. Ejemplos de las medidas de polarización lineal y de la determinación de las pendientes para calcular los valores de R_p para las probetas oxidadas en electrolitos con 0,5% NaCl.

En la **Figura 5.30** se muestran los diagramas de Bode obtenidos a partir de las medidas de EIS sobre las probetas con picaduras. Los espectros se han ajustado utilizando el mismo circuito equivalente explicado anteriormente (**Figura 5.14**), con dos constantes de tiempo ubicadas en cascada. Los valores obtenidos de los ajustes se recogen en la **Tabla 5.9**.

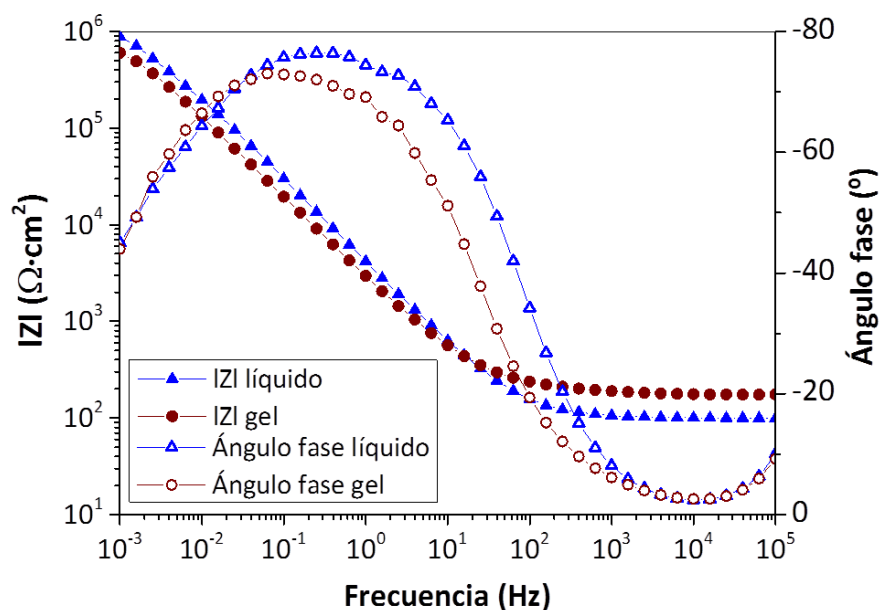


Figura 5.30. Diagramas de Bode obtenidos de las medidas de EIS para las probetas picadas en electrolitos con 0,5% de NaCl.

Tabla 5.9. Parámetros electroquímicos obtenidos de los ajustes de los datos experimentales de las medidas de EIS al circuito equivalente en probetas con picaduras en medio con NaCl.

Electrolito	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_2}$)	n_2
Líquido	134 ± 39	29 ± 9	$0,90 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,4$	25 ± 10	$0,80 \pm 0,02$
Gel	193 ± 164	24 ± 9	$0,86 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,7$	56 ± 26	$0,80 \pm 0,04$

De los resultados que se muestran en la **Tabla 5.5**, R_1 , relacionada con el comportamiento eléctrico de la capa pasiva ^[40,41], muestra valores muy similares en ambos medios e incluso análogos a los del material pasivo. Sin embargo, los resultados para R_2 , parámetro asociado al comportamiento a corrosión del material ^[10,42], muestra una disminución significativa, casi de un orden de magnitud en el caso del electrolito gel, lo cual confirma que la resistencia del material disminuyó con la formación de las picaduras. Al contrastar los resultados de R_2 con los valores de las pendientes de R_p se puede corroborar la fiabilidad de ambas técnicas, pues aunque los valores no son idénticos, son bastante comparables entre sí.

Los espectros de EIS representados en la **Figura 5.31** son ejemplos de los resultados obtenidos cuando se caracterizan las probetas oxidadas con electrolitos líquido y gel. Estos espectros muestran tres constantes de tiempo bien definidas y se han ajustado utilizando el circuito equivalente que se muestra en la **Figura 5.32**. Este comportamiento en la impedancia,

más complejo que el observado en el acero en estado pasivo (**Figura 5.13**), puede estar relacionado con el hecho de que la capa pasiva que cubre la superficie del metal se ha reemplazado por una capa de óxidos más gruesa y más inestable químicamente que exhibe una constante de tiempo más que las anteriores. Un circuito similar se ha propuesto para analizar los espectros de EIS de superficies metálicas cubiertas por películas protectoras de óxidos a alta temperatura, en una solución de NaCl al 3,5% ^[64] y también en el estudio de la degradación de recubrimientos híbridos sol-gel sobre superficies metálicas en medio acuoso ^[65].

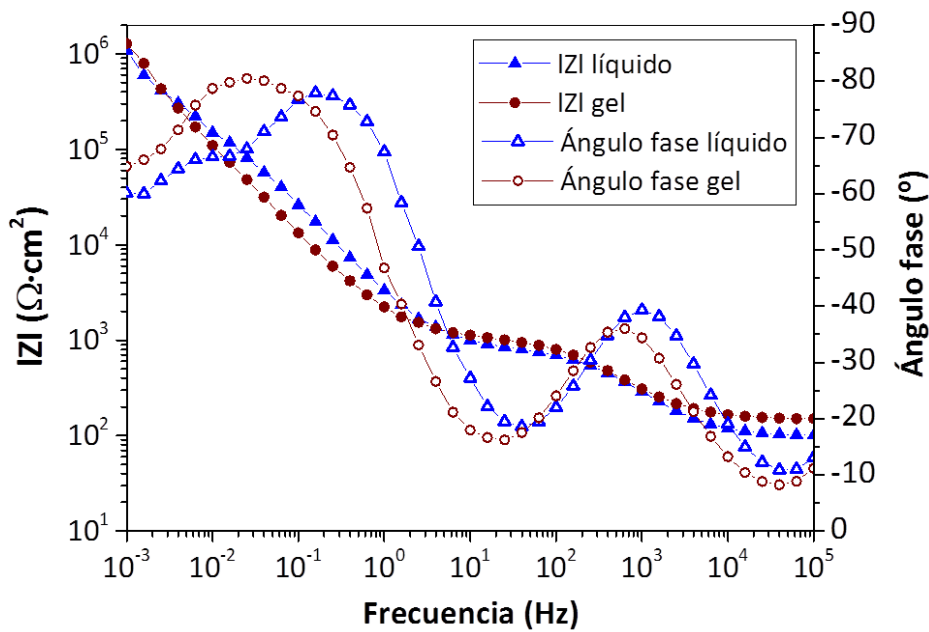


Figura 5.31. Diagramas de Bode obtenidos de las medidas de EIS para las probetas oxidadas en electrolitos gel con 0,5% de NaCl.

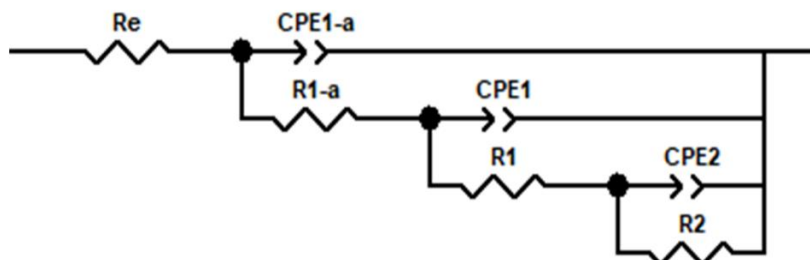


Figura 5.32. Circuito equivalente empleado para los ajustes de los espectros de las medidas de EIS sobre las probetas oxidadas.

De los componentes del circuito empleado para los ajustes (**Figura 5.32**), la nueva constante de tiempo definida a frecuencias altas e identificada en el nuevo circuito (**Figura 5.32**) como R_{1-a} y CPE_{1-a} , puede estar relacionada con las reacciones electroquímicas que tienen lugar

entre el óxido y el medio, las cuales dependerán del medio, del tiempo de inmersión o del contacto del metal con el electrolito y de la naturaleza química de los mismos [66]. R_1 y CPE_1 , representan la resistencia eléctrica y el comportamiento capacitivo de la capa de óxidos formada en la superficie del acero [45]. Mientras que R_2 y CPE_2 , definida a bajas frecuencias está relacionada con el proceso de transferencia de carga y es la que define la velocidad de corrosión [10,42,45]. Los valores obtenidos de los ajustes se resumen en la **Tabla 5.10**.

Tabla 5.10. Parámetros electroquímicos obtenidos para las probetas oxidadas en medios con NaCl tras el ajuste de los datos experimentales de las medidas de EIS al circuito equivalente propuesto.

Electrolito	Líquido	Gel
R_{1-a} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1082 ± 272	966 ± 183
CPE_{1-a} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	$4,2 \pm 0,8$	5 ± 1
n_{1-a}	$0,78 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,02$
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	952 ± 153	1679 ± 560
CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	29 ± 5	54 ± 11
n_1	$0,999 \pm 0,001$	$0,96 \pm 0,02$
R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,0 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,5$
CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	26 ± 3	42 ± 5
n_2	$0,8 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,03$

Al analizar los resultados de **Tabla 5.10** se puede apreciar que los valores de R_{1-a} y CPE_{1-a} para el electrolito líquido y el gel no muestran diferencias significativas, lo cual sugiere que las reacciones entre los óxidos y el medio, ocurren de manera similar en ambos medios y que las diferencias de σ entre los electrolitos (**Figura 4.11**) no ejercen ninguna influencia en cuanto a su reactividad con el medio. La segunda constante de tiempo (R_1 y CPE_1) identificada con la resistencia eléctrica y la capacidad de la capa de óxidos formada sobre el acero bajo la influencia de las altas temperaturas, aunque presentan elevada dispersión experimental, sugieren que la capa de óxidos formada sobre el acero no es homogénea en todas las probetas y podría tener diferente espesor. Al comparar estos resultados (**Tabla 5.10**) con los valores de R_1 obtenidos en el acero pasivo (**Tabla 5.5**), se aprecia un importante incremento de este parámetro en las probetas oxidadas, incluso también cuando se compara con los resultados de R_1 en las probetas picadas (**Tabla 5.9**). Este comportamiento es coherente con el engrosamiento de la capa de óxidos que se ha formado sobre el material al exponerlo a alta temperatura.

Por último, R_2 que controla la cinética del proceso de corrosión, muestra una importante disminución con respecto al material sin oxidar (**Tabla 5.5**). La disminución de R_2 con respecto al material sin oxidar (**Tabla 5.5**), también viene acompañado por un aumento de CPE_2 , lo cual podría relacionarse con el aumento de los defectos en la superficie del material ^[67] como consecuencia del proceso de oxidación. Cabe destacar las pequeñas diferencias encontradas entre los resultados obtenidos empleando el electrolito gel y el líquido, teniendo en cuenta que para un mismo electrolito existe elevada dispersión experimental, debida seguramente a la falta de homogeneidad de las superficies estudiadas.

Por otro lado, se puede comprobar la buena relación que existe entre los resultados obtenidos por ambas técnicas, EIS y R_p , confirmando así la fiabilidad de los mismos.

5.3. Conclusiones parciales.

Se han formulado electrolitos gel para ser empleados en celdas electroquímicas y estudiar el comportamiento a corrosión del acero inoxidable, empleando diferentes técnicas de caracterización. Los resultados obtenidos, muestran algunas similitudes y diferencias con respecto al electrolito líquido convencional, ofreciendo a su vez claras ventajas:

- ✓ Las capas pasivas formadas en el electrolito gel presentan una estructura composicional muy similar a la capa pasiva formada en el líquido, aunque esta última parece ser más gruesa.

- ✓ Se han realizado medidas de *OCP*, EIS, R_p , curvas de polarización anódica cíclicas y EN para estudiar el comportamiento a corrosión de los materiales sin la presencia de interferencias por corrosión en resquicios.

- ✓ El estudio de varias composiciones de electrolitos gel en el acero inoxidable ha permitido optimizar las composiciones de los geles en dependencia de la aplicación y el objetivo final. Los electrolitos gel con un contenido de glicerol del 30% ofrecen resultados más cercanos a los obtenidos en electrolitos líquidos. En ambos medios se obtienen

velocidades de corrosión, probabilidad de nucleación de picaduras ($E_{pic}-E_{corr}$) y morfologías muy similares. Sin embargo, los electrolitos gel con un 40% de glicerol pueden ser especialmente recomendables para los estudios sobre superficies complejas.

✓ Los electrolitos gel con un 50% de glicerol pueden conducir a resultados donde las velocidades de corrosión son algo más bajas que las obtenidas en electrolitos líquidos, pudiendo sólo ser recomendables para resultados comparativos en el mismo medio de ensayo, aunque su resistividad eléctrica puede afectar el desarrollo del proceso de corrosión, como lo demuestran los cambios observados en las formas de las picaduras.

✓ Las adiciones de NaCl o $KClO_4$ a los electrolitos gel han demostrado ser adecuadas. Estos resultados abren la puerta para seleccionar la agresividad y las condiciones deseadas del medio de ensayo.

✓ La distribución de cationes determinada por XPS en las películas de óxidos formadas en contacto con los electrolitos líquidos y electrolitos gel es relativamente similar. Sin embargo, estas capas pasivas para el acero inoxidable en electrolitos gel, podrían considerarse un poco más empobrecidas en Fe, más delgadas y más ricas en hidróxidos que las que se han formado en contacto con electrolitos líquidos.

✓ La presencia de glicerol en los electrolitos gel no cambia el espesor ni la composición química de la capa pasiva en el acero inoxidable y, además, los electrolitos gel parecen promover una menor oxidación del metal que los líquidos.

✓ Los análisis de Mott-Schottky llevados a cabo en medios con $KClO_4$ demuestran que las capas pasivas que tienden a formarse en contacto con los electrolitos gel, presentan menos defectos y son más protectoras que las formadas en electrolito líquido.

✓ Los resultados obtenidos de las medidas de EN demuestran que, a pesar de la susceptibilidad de la técnica, existe la posibilidad de usar el electrolito gel tanto para monitorización, como para ensayos acelerados. Se han obtenido diferentes resultados en

dependencia del modo de medida. En el modo ZRA, los transitorios de corriente generados por picaduras metaestables son escasos y de menor amplitud en el electrolito gel. En modo potencioestático se forman picaduras estables en electrolito gel, las cuales no se observan en el electrolito líquido. Por último, en el modo galvanostático, la amplitud de los transitorios de voltaje aumenta con el tiempo, seguido de una oscilación entre el estado activo y pasivo hasta que se produce la repasivación, dando origen a picaduras metaestables en ambos electrolitos.

✓ Los resultados electroquímicos obtenidos para el acero inoxidable previamente oxidado o corroído por picaduras muestran buena concordancia entre ambos medios (gel y líquido) en un medio con cloruros.

5.4. Bibliografía.

- [1] T.L. Barr, S. Seal, Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(3) (1995) 1239-1246.
- [2] R.H. Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere, *Corros. Sci.* 58 (2012) 62-68.
- [3] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441-2449.
- [4] J.C. Langevoort, I. Sutherland, L.J. Hanekamp, P.J. Gellings, On the oxide formation on stainless steels AISI 304 and Incoloy 800H investigated with XPS, *Appl. Surf. Sci.* 28 (1987) 167-179.
- [5] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6174-6181.
- [6] R.H. Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere, *Corros. Sci.* 58 (2012) 62-68.
- [7] M.C. Biesinger, B. P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717-2730.
- [8] E. Cano, L. Martínez, J. Simancas, F.J. Pérez, C. Gómez, J.M. Bastidas, Influence of N, Ar and Si ion implantation on the passive layer and corrosion behaviour of AISI 304 and 430 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5123-5131.
- [9] M. Da Cunha, B. Rondot, C. Compere, M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial sea water, *Corros. Sci.* 40 (1998) 481-494.
- [10] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 785-792.
- [11] W. Lv, C Pan, W. Su, Z.Y. Wang, S.N. Liu, C. Wang, A study on atmospheric corrosion of 304 stainless steel in a simulated marine atmosphere, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2005) 2597-2604.

- [12] B. Díaz, L. Freire, M.F. Montemor, X.R. Nóvoa, Oxide film growth by CSV on AISI 316L: a combined electrochemical and analytical characterization, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 1246-1258.
- [13] N.E. Haikiki. M. Da Cunha, Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3088-3094.
- [14] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal, H.S. Khatak, Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels, *Corros. Sci.* 49 (2007) 481-496.
- [15] A. Fattah-alhosseini, M.A. Golozar, A. Saatchi, K. Raeissi, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 52 (2010) 205-209.
- [16] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal, H.S. Khatak, Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels, *Corros. Sci.* 49 (2007) 481-496.
- [17] E.C. Paredes, A. Bautista, S.M. Alvarez, F. Velasco, Influence of the forming process of corrugated stainless steels on their corrosion behaviour in simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 58 (2012) 52-61.
- [18] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha, Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel, *Corros. Sci.* 42 (2000) 687-702.
- [19] S. Ningshen, U. Kamachi, V.K. Mittal, H.S. Khatak, Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels, *Corros. Sci.* 49 (2007) 481-496.
- [20] N.B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1809-1822.
- [21] L.V. Taveira, M.F. Montemor, M. Da Cunha, M.G. Ferreira, L.F.P. Dick, Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2813-2818.
- [22] Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 82-87.
- [23] J. Williamson, O. Burkan Isgor, The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar, *Corros. Sci.* 106 (2016) 82-95.
- [24] U. König, About the influence of the electronic properties of passive layers on the corrosion rate, *Mater. Sci. Forum* 79 (1995) 192-194.

- [25] G. Gaben, B. Vuillemin, R. Oltra, Influence of the chemical composition and electronic structure of passive films grown on 316L SS on their transient electrochemical behaviour, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B595-B604.
- [26] L. Hamadou, L. Aïnouche, A.Kadri, S. Ait Ali Yahia, N. Benbrahim, Electrochemical impedance spectroscopy study of thermally grown oxides exhibiting constant phase element behaviour, *Electrochim. Acta* 113 (2013) 99-108.
- [27] J. Lv, W. Guo, T. Liang, M. Yang, The effects of ball milling and surface enriched chromium on microstructures and corrosion resistance of AISI 304 stainless steel, *Mater. Chem. Phys.* 197 (2017) 79-86.
- [28] E.F. Pieretti, S.M. Manhabosco, L.F.P. Dick, S. Hinder, I. Costa. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott–Schottky techniques, *Electrochim. Acta* 124 (2014) 150-155.
- [29] J.A. González, M. Benito, A. Bautista, E. Ramírez, Inspección y diagnóstico de las estructuras de hormigón armado, *Rev. Metal. Madrid* 30 (1994) 271-282.
- [30] H. Zhou, J.H. Park, F.F. Fan, A.J. Bard, Observation of single metal nanoparticle collisions by open circuit (mixed) potential changes at an ultramicroelectrode, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 134 13212-13215.
- [31] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 785-792.
- [32] C. Fosca, C. Merino, E. Otero, The Avesta cell: A method to avoid crevice corrosion during the electrochemical pitting corrosion tests, *Rev. Met. Madrid* 32 (1996) 151-159.
- [33] B.E.Wilde, E.Williams, The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown on stainless steels in chloride media, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1971-1985.
- [34] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, *Corros. Sci.* 130 (2018) 113-125.

- [35] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1922-1930.
- [36] R. Baboian, *Corrosion tests and standards: application and interpretation* 2nd Edition, R. Baboian, S.H. Dean, H.P. Hack, E.L. Hibner, J.R. Scully (eds), ASTM International, Pensilvania, USA, 2005, J. Schully, N. Sridhar, D. Dunn, C. Brossia, G. Cragnolino, J. Kearns, Cap. 19: Crevice Corrosion, p. 216.
- [37] M. Serdar, C. Meral, M. Kunz, D. Bjegovic, H.R. Wenk, P.J.M. Monteiro, Spatial distribution of crystalline corrosion products formed during corrosion of stainless steel in concrete, *Cem. Concr. Res.* 71 (2015) 93-105.
- [38] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [39] U. Angst, M. Büchler, On the applicability of the Stern–Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion, *Mater. Corros.* 66 (2015) 1017-1028.
- [40] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in noncarbonated and carbonated mortars: A 9year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363-372.
- [41] R.G. Duarte, A.S. Castela, R. Neves, L. Freire, M.F. Montemor, Corrosion behavior of stainless steel rebars embedded in concrete: an electrochemical impedance spectroscopy study, *Electrochim. Acta* 124 (2014) 218-224.
- [42] H. Luo, C.F. Dong, X.G. Li, K. Xiao, The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride, *Electrochim. Acta* 64 (2012) 212-220.
- [43] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, *Corrosion* 57 (2001) 747-748.
- [44] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, *Corros. Sci.* 51 (2009) 785-792.
- [45] Z. Brytan, J.Niagaj, Ł. Reiman, Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441, *Appl. Surf. Sci.* 338 (2016) 160-168.

- [46] S. Ritter, F. Huet, R. A. Cottis, Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices, *Mater. Corros.* 63 (2012) 297-302.
- [47] F. Huet, S. Ritter, Electrochemical noise measurements with dummy cells: Evaluation of a Round-Robin test series, *CORROSION*, Houston, NACE, 2018, 15-19 Abril, Paper 11040, , Phoenix, Arizona, USA p. 1-12.
- [48] U. Bertocci, F. Huet, B. Jaoul, P. Rousseau, Frequency analysis of transients in electrochemical noise: mathematical relationships and computer simulations, *Corrosion* 56, 675-683.
- [49] U. Bertocci, F. Huet, Noise resistance applied to corrosion measurements: III. Influence of the instrumental noise on the measurements, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2786-2793.
- [50] L. Stockert, F. Hunkeler, H. Bohni, Crevice-free measurement technique to determine reproducible pitting potentials. *Corrosion* 41 (1985) 676-677.
- [51] S. Frangini, N.D. Cristofaro, Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2769-2786.
- [52] B.E. Wilde, E. Williams, The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown on stainless steels in chloride media, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1971-1985.
- [53] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, R. Oltra, A Review of the probabilistic aspects of localized corrosion, *Corrosion* 46 (1990) 266-278.
- [54] J. Osterwald, Contribution to the theory of anodic pitting, J.D. Sinclair, R.P. Frankenthal, E. Kálmán, W. Plieth (eds), *Corrosion and Corrosion Protection: Proceeding of an International Symposium*, 81-8, 1981 May 11-15th, Pennington, USA, NJ: The Electrochem. Soc. (2001), p. 112.
- [55] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, *Corros. Sci.* 35 (1993) 57-62.
- [56] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, *Corros. Sci.* 33(1992) 1885-1897.
- [57] J.R. Galvele, Transport processes and the mechanism of pitting of metals, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 464-474.
- [58] S. Fajardo, D.M. Bastidas ,M.Criado, M.Romero, J.M.Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in saturated calcium hydroxide solution, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 4190-4196.

- [59] U. Angst, B. Elsener, A. Jamali, B. Adey, Concrete cover cracking owing to reinforcement corrosion - theoretical considerations and practical experience, *Mater. Corros.* 63 (2012) 1069-1077.
- [60] G. M. Raynaud, R. A. Rapp, In situ observation of whiskers, pyramids and pits during the high-temperature oxidation of metals, *Oxid. Met.* 21 (1984) 89-102.
- [61] Y. A. Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, R.M. Souto, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic media containing chloride ions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4614-4627.
- [62] W. Tsai, M. Chen, Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution, *Corros. Sci.* 42 (2000) 545-559.
- [63] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363-372.
- [64] H. Bai, F. Wang, Protective properties of high temperature oxide films on Ni-based superalloys in 3.5% NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 23 (2007) 541-546.
- [65] M.J. Juan, M. Martínez, M. Hernández, L. Cabedo, R. Izquierdo, J. Suay, M. Gurruchaga, I. Goñi, Study of the degradation of hybrid sol-gel coatings in aqueous medium, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1799-1806.
- [66] C.M, Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Long-Term Behaviour of AISI 304L Passive Layer in Chloride Containing Medium. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1881-1890.
- [67] H. Luo, X. Li, C. Dong, Y. Hou, K. Xiao, X. Cheng, Electrochemical behaviour and surface analytical of welded stainless steel in the room temperature simulated PWR water, *ISIJ International* 52 (2012) 2266-2272.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de sistemas metal-electrolito
gel en metales activos

ÍNDICE

CAPÍTULO 6	179
6. Caracterización metal-electrolito gel en metales activos	179
6.1. Acero al carbono	180
6.1.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de los compuestos superficiales	180
6.1.2. Evaluación del comportamiento a la corrosión del acero al carbono empleando el electrolito gel	184
6.2. Acero galvanizado	192
6.2.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de los compuestos superficiales	192
6.2.2. Evaluación del comportamiento a corrosión del acero galvanizado empleando el electrolito gel	194
6.3. Conclusiones parciales.....	202
6.4. Bibliografía	204

CAPÍTULO 6

6. Caracterización metal-electrolito gel en metales activos

En este capítulo se recogen los resultados más relevantes del electrolito gel optimizado en el capítulo 5 desde el punto de vista electroquímico y su interacción sobre la caracterización empleando materiales activos como el acero al carbono y el galvanizado. Además, se incluye una comparación de los resultados obtenidos empleando el gel y el electrolito líquido tradicional con la misma concentración de sales.

El electrolito gel utilizado para estudiar el acero al carbono y el galvanizado es el gel que presenta un 40% de glicerol y un 0,5% de agar. En este estudio se decidió además incluir ambas sales en el mismo electrolito (0,5% NaCl y 1% KClO₄) para proporcionar, por un lado, la agresividad que supone usar esa concentración de cloruros y, por otro, disminuir los problemas de conductividad que pueden afectar al estudio del comportamiento electroquímico de materiales activos con electrolitos en fase gel.

En la **Tabla 6.1** se recogen los datos de σ y oxígeno disuelto de los electrolitos gel y líquido (con el mismo contenido de sales) empleados en este capítulo. Aunque el valor de conductividad obtenido para el electrolito gel es la mitad que el obtenido para el electrolito líquido, la σ es muy similar a la obtenida para el electrolito líquido utilizado en el capítulo 5, que contenía sólo una de las sales, y cuyo valor se encontraba alrededor de 9 mS/cm (**Figura 4.11**). Por otro lado, la cantidad de oxígeno disuelto en el gel es alrededor de la mitad de la de oxígeno disuelto en el líquido, al igual que se discutió en el capítulo 4. De este modo, se comprueba que el gel de agar presenta menor habilidad para disolver el oxígeno que el electrolito líquido.

Tabla 6.1. Propiedades del electrolito gel y electrolito líquido formulado con ambas sales (0,5% NaCl+1% KClO₄).

Parámetro	Electrolito líquido	Electrolito gel
σ (mS/cm)	16,75 ± 0,07	8 ± 1
Oxígeno disuelto (ppm)	7,80 ± 0,01	3,12 ± 0,01

6.1. Acero al carbono.

6.1.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de los compuestos superficiales.

El efecto del nuevo electrolito gel sobre la composición química de los óxidos formados sobre de la superficie del acero al carbono se ha evaluado por XPS. La **Figura 6.1** muestra las deconvoluciones de los picos del C1s, Fe2p3/2 y O1s. El pico principal del C1s al igual que para el acero inoxidable, se sitúa a: 285 eV ^[1], además, se observa otro pico más pequeño, a 286,7 eV, atribuido a la funcionalidad del alcohol (C-OH) ^[2].

La ionización de Fe 2p3/2 del acero al carbono se ha deconvolucionado en cuatro contribuciones diferentes, estas contribuciones se asignaron a: la presencia de óxido de Fe(II) a 709,5 ± 0,2 eV; Fe(III) en forma de óxido e hidróxido situada a 711,4 ± 0,2 eV; y los satélites de Fe(II) y Fe(III), situados a 715,0 ± 0,2 eV y 718 ± 0,2 eV, respectivamente ^[3-5]. Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, una determinación precisa de las contribuciones de Fe(III) correspondientes óxidos e hidróxidos u oxihidróxidos es una tarea muy difícil ^[6], por lo cual no se ha llevado a cabo en esta investigación. En ninguna de las superficies estudiadas se ha identificado Fe(0) metálico. Esto sugiere que, aunque no se aprecie visualmente, la superficie está cubierta por una capa de óxidos que no se ha eliminado durante la limpieza realizada a las probetas con etanol y ultrasonidos antes de las medidas. Esta capa de óxidos determinará posteriormente su comportamiento electroquímico en los electrolitos estudiados.

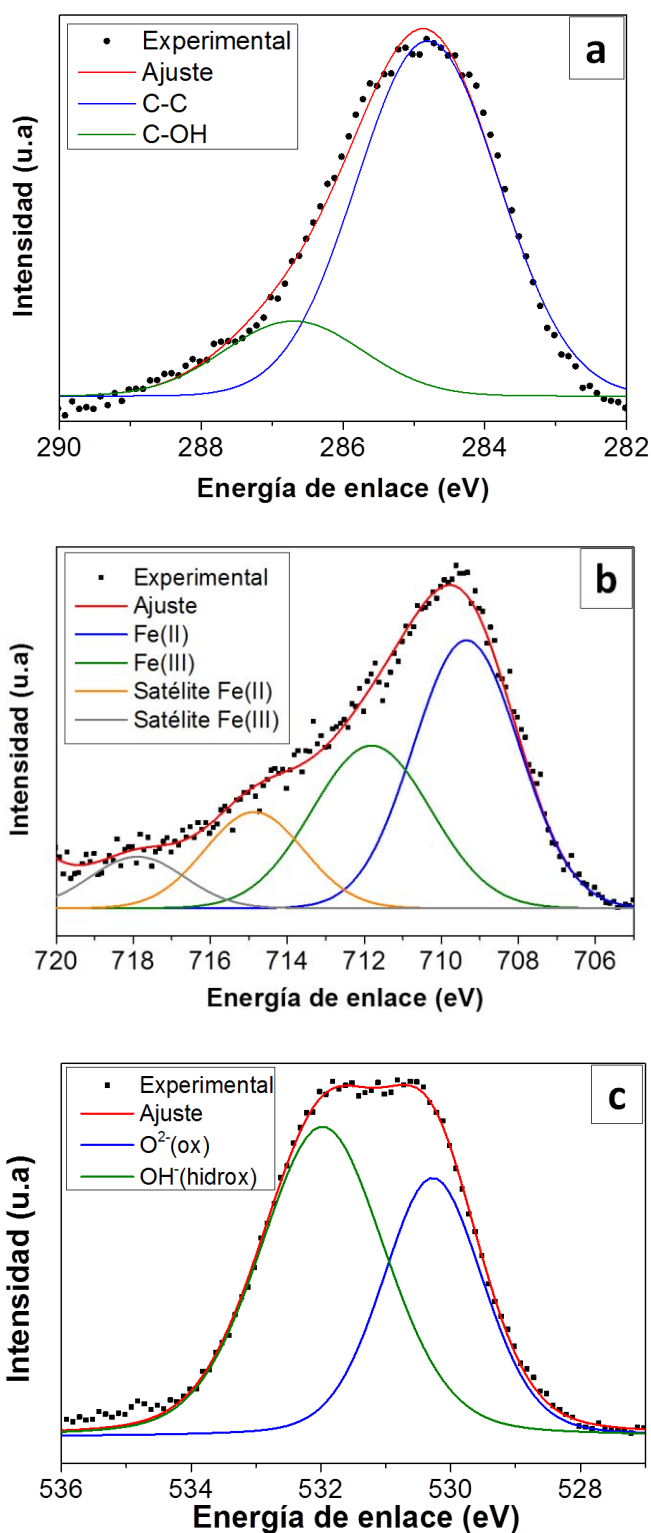


Figura 6.1. Deconvoluciones de los espectros de XPS obtenidos para la superficie del acero al carbono expuesto al electrolito gel: (a) Pico C1s, (b) Pico Fe2p3/2; (c) Pico O1s.

El pico de oxígeno se ha deconvolucionado en tres componentes: el correspondiente a óxidos de Fe, se ha situado a $530,0 \pm 0,2$ eV; el componente correspondiente a los hidróxidos de

Fe se ha ubicado a $531,7 \pm 0,2$ eV; y el tercer componente, relacionado con el agua adsorbida ^[7], se ha centrado en $533,0 \pm 0,2$ eV. Este último componente se ha identificado sólo en el acero inicial. Existen pequeñas diferencias entre las energías de enlace empleadas para deconvolucionar el acero al carbono con respecto a las mostradas anteriormente para el acero inoxidable. Esta pequeña variación se debe a que además de no realizarse los análisis sobre el mismo material, varía también el equipo en el que se han llevado a cabo las medidas (apartado 3.7).

A partir de las áreas calculadas mediante las deconvoluciones de los picos del oxígeno, se ha determinado la relación entre hidróxidos y óxidos comprendidos en las capas de óxidos formadas sobre las superficies estudiadas (**Figura 6.2**). Además, se incluye en la figura la relación entre las cantidades de Fe(II) y Fe(III) determinada a partir de las deconvoluciones del pico del Fe.

Basándose en la relación entre hidróxidos y óxidos obtenida (**Figura 6.2**), se puede deducir que las cantidades de hidróxidos detectadas son siempre más altas que las correspondientes a los óxidos, al igual que ocurre en el acero inoxidable (**Figura 5.2**). También se puede observar que la relación entre hidróxidos y óxidos se mantiene prácticamente invariable en todas las superficies estudiadas. Este resultado sugiere que el gel no promueve la formación de hidróxidos en la superficie del acero al carbono, a diferencia de lo que ocurría en el acero inoxidable (**Figura 5.2**). Este hecho probablemente se debe a que la capa superficial formada sobre el acero al carbono es más gruesa, como sugiere la ausencia de Fe(0) ^[8] en las deconvoluciones de los espectros y además, presenta una estequiometría diferente a la del acero inoxidable ^[9].

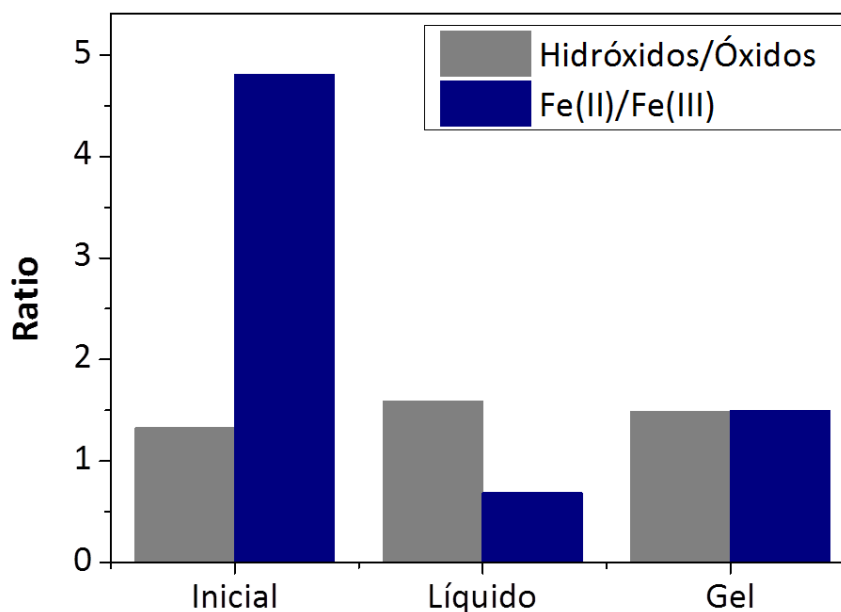


Figura 6.2. Relaciones obtenidas de los ajustes de los picos de los espectros de XPS para el acero al carbono inicial y después de estar en contacto con los electrolitos líquido y gel.

En la **Figura 6.2** también destaca el hecho de que la capa de óxidos formada en el material inicial presenta una contribución significativa de Fe(II). Este resultado es lógico, debido a que la superficie del material inicial no se ha expuesto a los electrolitos que promueven la oxidación de Fe(II) a Fe(III). A partir de los datos de la **Figura 6.2** se puede determinar que la relación de Fe(II)/Fe(III) se encuentra alrededor de 0,5 en la superficie en contacto con el electrolito líquido, esto podría relacionarse con la presencia de Fe_3O_4 ^[10], que es un óxido más estable^[11].

Además, en la **Figura 6.2** se puede apreciar que la relación entre Fe(II)/Fe(III) es mayor en la superficie en contacto con el electrolito gel que en la superficie en contacto con electrolito líquido. Este resultado informa de que los electrolitos líquidos favorecen una mayor oxidación de los cationes de hierro que los electrolitos gel. Sin embargo, también podría sugerir que los óxidos iniciales ricos en Fe(II) tienden a disolverse en el electrolito líquido y, en menor medida en el electrolito gel. Esta última hipótesis supondría una disminución del espesor de la capa de óxidos, lo cual no se puede comprobar empleando esta técnica porque el material base (Fe(0)) no se llega a identificar.

Por otro lado, la mayor relación entre Fe(II) y Fe(III) en la superficie en contacto con el electrolito gel es contrario al observado anteriormente para el acero inoxidable (**Figura 5.3**), el

cual mostraba mayor proporción de Fe(III) en los electrolitos gel, probablemente relacionado con la mayor cantidad de hidróxidos también formados y con un espesor de la capa más delgado, tal y como se ha comentado en el capítulo 5.

6.1.2. Evaluación del comportamiento a la corrosión del acero al carbono empleando el electrolito gel.

El comportamiento a corrosión del acero al carbono en los electrolitos estudiados se ha investigado mediante medidas de EIS y curvas de polarización. El *OCP* también se ha registrado antes de cada ensayo.

En la **Figura 6.3** se muestran ejemplos de la estabilización del *OCP* en ambos medios. En la misma se puede observar que la estabilización es rápida, tanto para el electrolito gel como para electrolito líquido, pero no es inmediata, a diferencia de lo que ocurría para el acero inoxidable pasivo (**Figura 5.6**).

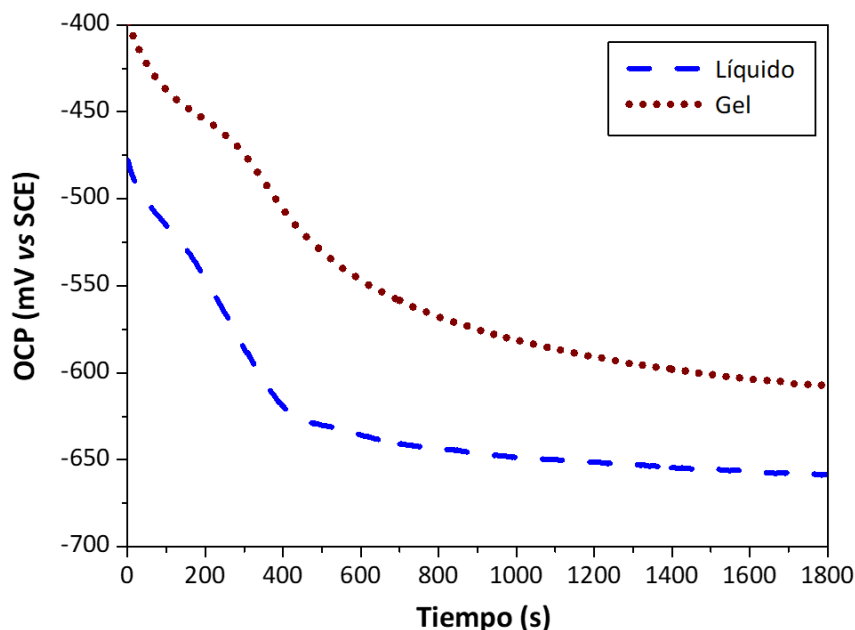


Figura 6.3. Estabilización del *OCP* para el acero al carbono empleando el electrolito gel y el electrolito líquido.

Como ya se ha explicado, el *OCP* es un potencial de equilibrio entre el proceso anódico y el catódico, cuya estabilización refleja los cambios que ocurren en la superficie del metal al ponerse en contacto con los electrolitos ^[12]. Estos cambios son los que se han analizado por XPS

(Figura 6.2). Además, hay una transición pasividad/actividad en el acero al carbono en el momento en que el acero entra en contacto con el electrolito que explica la rápida y marcada deriva del *OCP* hacia valores más negativos. Esta modificación no se ha observado tan bruscamente para el acero inoxidable (Figura 5.3), lo cual se justifica por la pasividad estable que muestra ese material en el medio de estudio y en ausencia de polarizaciones.

En la Figura 6.4 se han representado ejemplos de los espectros obtenidos de las medidas de EIS empleando diagramas de Bode y Nyquist. En los diagramas de Bode representados en la Figura 6.4-a se puede apreciar que la resistencia a altas frecuencias (R_e), relacionada inversamente con la conductividad iónica del electrolito, muestra una σ más alta para el electrolito líquido que para el gel, tal y como ya se ha comentado anteriormente. En los diagramas de Nyquist representados en la Figura 6.4-b se observa que las gráficas para el electrolito gel y el electrolito líquido son similares excepto por la diferencia en el diámetro del semicírculo deformado, el cual es notablemente más grande en el electrolito gel que en el electrolito líquido. Esto indica que los mecanismos de corrosión son los mismos en ambos medios, pero que la resistencia es mayor en el gel que en el líquido [13].

Para realizar los ajustes de los datos experimentales se ha empleado el circuito equivalente que se muestra en la Figura 6.5, que contiene una constante de tiempo (R_{ct} - CPE_{dl}) en paralelo. De los elementos identificados en el circuito propuesto, R_e como ya se ha dicho, hace referencia a la resistencia del electrolito, R_{ct} es la resistencia asociada a la transferencia de carga, CPE_{dl} es el elemento de fase constante que define el comportamiento dieléctrico de los óxidos [14] donde n_{dl} es un exponente empírico ($0 \leq n_{dl} \leq 1$) que mide la desviación del comportamiento capacitivo ideal [15,16]. Los parámetros obtenidos de los ajustes se incluyen en la Tabla 6.2.

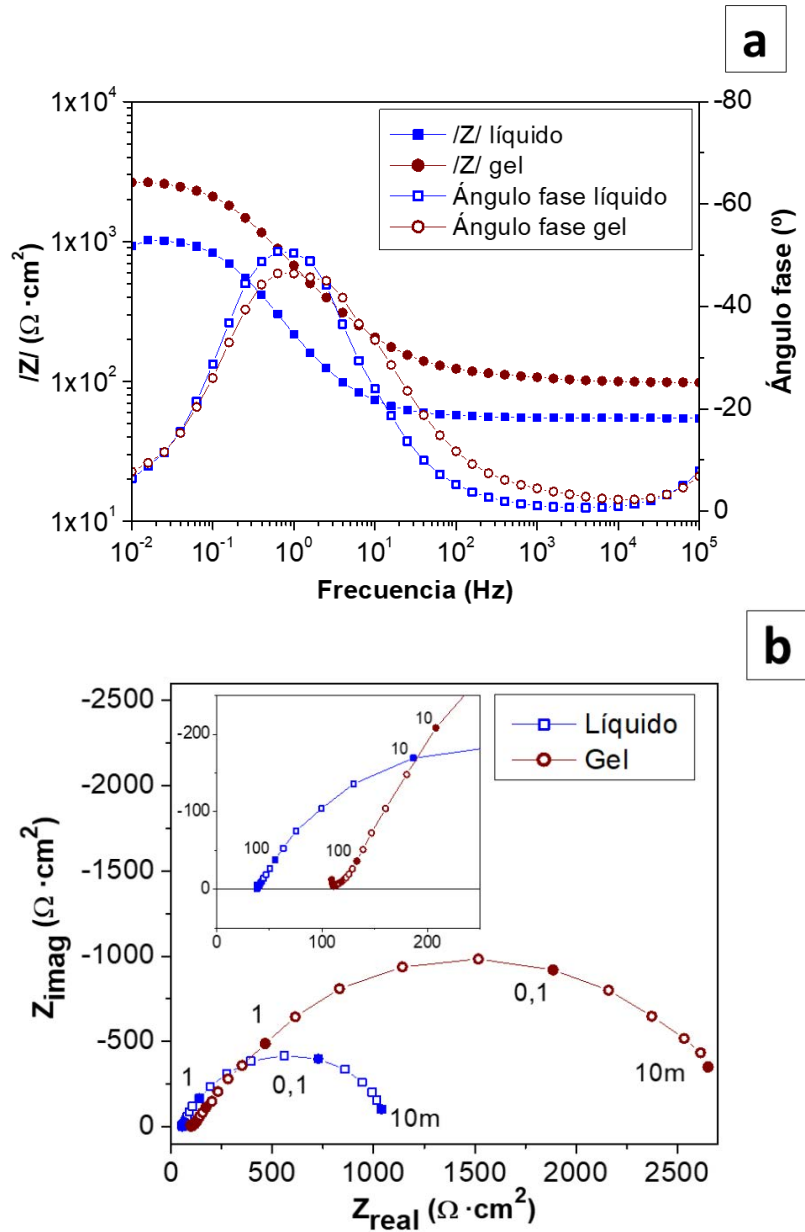


Figura 6.4. Espectros de EIS para el acero al carbono empleando electrolito gel y el electrolito líquido: (a) Diagrama de Bode con los datos experimentales; (b) Diagrama de Nyquist.

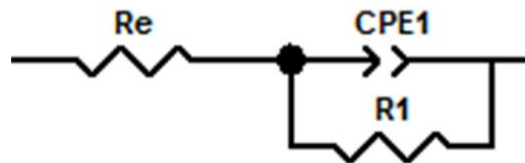


Figura 6.5. Circuito equivalente empleado para los ajustes de los espectros de las medidas de EIS.

Tabla 6.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de los ajustes de las medidas de EIS al circuito equivalente sobre acero al carbono.

Electrolito	Líquido	Gel
R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	901 \pm 266	2863 \pm 413
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n-1}$)	835 \pm 225	378 \pm 16
n_{dl}	0,82 \pm 0,01	0,74 \pm 0,04

De los datos tabulados en la **Tabla 6.2** se observa que R_{ct} es tres veces mayor en el electrolito gel que en el líquido. Este comportamiento se atribuye a que la limitación en el transporte de masa y la menor difusividad del oxígeno en el electrolito gel, produce una mayor resistencia a la transferencia de carga y una mayor resistencia a corrosión. Por otro lado, el mayor valor de R_{ct} en la superficie expuesta al electrolito gel con respecto al líquido, viene acompañada por menores CPE_{dl} y n_{dl} , lo cual es característico de superficies poco homogéneas ^[17,18].

Estos resultados guardan relación con los encontrados en la bibliografía ^[19], donde se ha encontrado que el almidón, que es un compuesto formado por dos polisacáridos (amilosa: molécula lineal, que se encuentra enrollada en forma de hélice y amilopectina: molécula ramificada) y que posee la capacidad de formar geles de forma similar al agar ^[20], puede actuar como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en un medio con cloruros debido a una adsorción competitiva entre las moléculas de almidón y los iones cloruros en la superficie del material. En estos experimentos, se ha determinado que concentraciones de almidón entre 0,3 y 0,4% en peso causan una inhibición completa a la corrosión por picaduras del acero al carbono de baja aleación.

Por otro lado, el glicerol también se ha investigado como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio ácido ^[21,22] y su efecto se explica de igual forma, por la adsorción (física y química) de las moléculas de glicerol que pueden organizarse en la superficie del metal, dificultando que se produzcan las reacciones que dan origen a la corrosión y/o generando zonas de la superficie con diferente actividad. Estos fenómenos, además de los mencionados anteriormente, podrían contribuir a explicar las marcadas diferencias encontradas en un medio con respecto al otro empleando las mismas concentraciones de sales corrosivas.

El comportamiento a corrosión del acero al carbono también se ha estudiado empleando la técnica de R_p , la cual como se ha explicado anteriormente es muy sencilla y rápida. Además, como bien se conoce, R_p es inversamente proporcional a i_{corr} y puede relacionarse fácilmente con este parámetro a través de la ecuación de Stern-Geary [23]. En los sistemas activos como el acero al carbono en presencia de cloruros, la i_{corr} suele estar controlada por la reacción catódica, por lo que las pendientes necesarias para obtener esta información se han dibujado en las regiones catódicas de las curvas.

En la **Figura 6.6** se representan ejemplos de las curvas obtenidas en el acero al carbono empleando el electrolito líquido y el gel y, además, se muestra la zona donde se han trazado las pendientes de R_p . La forma de las curvas confirma como ya se ha explicado, que el proceso a sobrepotenciales catódicos está más impedido que a sobrepotenciales anódicos. Los valores calculados a partir de las medidas se incluyen también en la **Figura 6.6**.

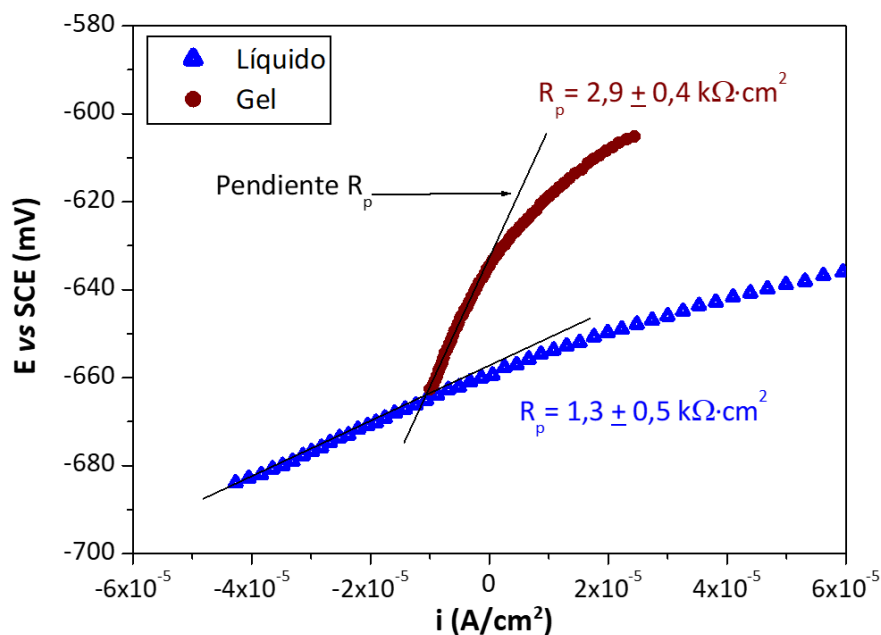


Figura 6.6. Ejemplos de las curvas de polarizaciones lineales y de la determinación de las pendientes para calcular los valores de R_p para electrolito líquido y gel.

Se conoce que el parámetro R_p se puede relacionar a través de los ajustes de las medidas de EIS con R_{ct} . Al comparar los resultados de R_p (**Figura 6.6**) con los valores de R_{ct} de la **Tabla 6.2**, se puede observar que son muy similares entre sí para ambos electrolitos. De esta forma, se

mantiene la tendencia de presentar una menor resistencia a la corrosión en el electrolito líquido que en el gel.

Por otra parte, se han realizado curvas de polarización para obtener una mayor información sobre la cinética de las reacciones anódica y catódica del material estudiado y determinar la influencia del uso del electrolito gel en las mismas. Algunos de los ejemplos de las curvas de polarización obtenidas para el acero al carbono en electrolito líquido y en gel se muestran en la **Figura 6.7**. Los parámetros electroquímicos obtenidos de las mismas, E_{corr} , pendiente de Tafel anódicas (β_a) e i_{corr} , determinados por el método de extrapolación lineal, se recogen en la **Tabla 6.3**. La pendiente correspondiente a la reacción catódica (β_c) no se ha determinado debido a que al estar el proceso controlado por difusión, la zona de trazado se encuentra muy cerca del E_{corr} y podría conllevar a valores erróneos ^[30] (**Figura 6.7**).

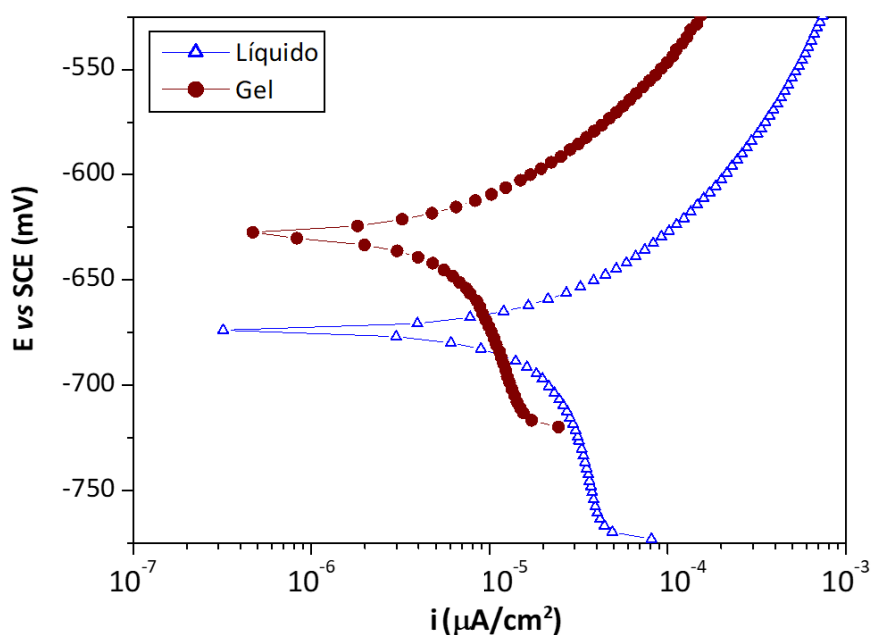


Figura 6.7. Ejemplos de curvas de polarización sobre la superficie del acero al carbono empleando electrolito gel y líquido.

Tabla 6.3. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización sobre el acero al carbono.

Electrolito	E_{corr} (mV vs SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)
Líquido	-675 ± 5	37 ± 12	83 ± 6
Gel	-623 ± 17	14 ± 5	90 ± 2

La forma de las curvas obtenidas para el acero al carbono en ambos medios (**Figura 6.7**), son típicas del material en un medio con cloruros ^[24,25], en las cuales como se ha comentado con anterioridad, dicho comportamiento a corrosión está controlado por difusión.

A partir de los datos tabulados en la **Tabla 6.3**, los valores de E_{corr} muestran una diferencia de 50 mV entre el electrolito líquido y el gel. El valor correspondiente al sistema más activo (más negativo) lo muestra el electrolito líquido como era de esperarse, lo cual corresponde con los registros de *OCP* (**Figura 6.3**) y con la tendencia observada hasta el momento. i_{corr} muestra también una importante disminución en el electrolito gel con respecto al líquido (2,6 veces), esta disminución es proporcional a la variación del semicírculo observado en el diagrama de Nyquist (**Figura 6.4-b**). Por otro lado, β_a no muestra diferencias significativas entre ambos medios (**Tabla 6.3**). Por último, aunque la pendiente β_c no se ha podido determinar, la forma de las curvas (**Figura 6.7**) sugiere que la rama catódica es también muy similar en ambos electrolitos. Este hecho demuestra que el menor contenido de oxígeno en el gel no limita o modifica el proceso de corrosión en los materiales activos como el acero al carbono en las condiciones de salinidad estudiadas. Lo que se cree que sucede en realidad es que la difusividad tanto de los cationes metálicos como del oxígeno es menor en el gel que en el líquido como resultado de la mayor viscosidad del gel (apartado 4.1.3) ^[26,27]. Este hecho en el caso de los materiales activos donde las i_{corr} son mucho mayores que en los materiales pasivos como el acero inoxidable produce una mayor diferencia en la cinética de corrosión entre ambos medios.

A partir de estos resultados (**Tabla 6.5**) y de las formas de las curvas representadas en la **Figura 6.7** se puede deducir que en el electrolito gel se encuentran limitadas tanto la reacción anódica como la reacción catódica, lo cual como resultado impide la corrosión y frena el ataque del acero. El empleo del electrolito gel causa un ennoblecimiento del E_{corr} con respecto al líquido. Además, las correspondientes ramas anódicas y catódicas de las curvas de polarización dan lugar a líneas de Tafel paralelas a las obtenidas empleando el electrolito líquido, lo cual indica que el uso del gel no modifica el mecanismo de la reacción ^[28,29], pero produce una inhibición tanto del proceso anódico, como del proceso catódico, lo cual indica un control mixto del proceso de corrosión ^[29-31].

Este efecto inhibitor en el electrolito gel está relacionado con el efecto barrera ^[32] producido por el agar y el glicerol y por la menor movilidad de los iones en el gel. Un comportamiento similar se ha encontrado en la literatura en presencia y ausencia de inhibidores de corrosión ^[33,34], donde se observa un desplazamiento del E_{corr} entre 85 a 100 mV hacia valores más positivos. En este estudio se ha sugerido que el desplazamiento de la curva de polarización, sin un cambio en la pendiente de Tafel en presencia de inhibidores, indica que los inhibidores absorbidos actúan bloqueando los sitios activos para que la reacción no pueda ocurrir ^[35].

En uno de los trabajos publicados por Barat y Cano ^[15] donde emplean electrolitos con diferentes concentraciones de agar para estudiar el comportamiento electroquímico del bronce, también se observa esta inhibición del proceso anódico relacionada con la presencia del agar, aunque el efecto no venía acompañado de una disminución de i_{corr} . Esto indica que, en el caso de estudio, la disminución en la i_{corr} podría estar más relacionada con la presencia de glicerol y su efecto sobre la σ del electrolito gel (**Figura 4.11**). Sin embargo, su presencia en el gel es necesaria y su composición se ha optimizado durante esta investigación con el objetivo de estudiar su aplicación a superficies complejas.

La influencia del glicerol en la disminución de i_{corr} se ha relacionado anteriormente, para el acero inoxidable, con la menor σ que presentan los electrolitos gel como consecuencia de la menor movilidad de iones principalmente cuando se emplean altas concentraciones de glicerol. Este efecto podría ejercer una menor influencia sobre en el mecanismo de corrosión en materiales pasivos, pero al estudiar materiales activos como el acero al carbono, donde la velocidad de corrosión depende plenamente de la reducción de oxígeno y el proceso se encuentra limitado por el transporte de masa, se produce un efecto similar al causado por los inhibidores tal y como se ha descrito.

6.2. Acero galvanizado.

6.2.1. Efecto del electrolito sobre la composición química de los compuestos superficiales.

Los espectros de XPS del Zn se han obtenido antes y después de que el acero galvanizado estuviese en contacto con el electrolito líquido y el gel. La **Figura 6.8** muestra los picos correspondientes al C1s, Zn2p_{3/2} y O1s. En el espectro del C1s (**Figura 6.8-a**) se pueden identificar 2 picos: el principal correspondiente al C-C se ha ubicado a $285 \pm 0,2$ eV y el segundo correspondiente a los grupos carboxilos (O-C=O) se encuentra a $288,5 \pm 0,2$ eV ^[1,36]. El espectro del Zn (**Figura 6.8-b**) muestra un solo pico en la región contenida entre 1021-1023 eV. Sin embargo, el electrolito gel muestra un pequeño desplazamiento en la energía de enlace. Debido a este desplazamiento, el pico encontrado en el material base y en el material en contacto con el electrolito líquido se ha ubicado a $1021,7 \pm 0,2$ eV (FWHM=2,3) y se relaciona con el componente metálico (Zn(0)); mientras que el pico encontrado en el material expuesto al electrolito gel, correspondiente al Zn(II) en forma de óxido, se ha situado a $1022,3 \pm 0,2$ eV (FWHM=2,3) ^[37,38]. El espectro del O1s (**Figura 6.8-c**) también se ha deconvolucionado en una componente ubicada $531,6 \pm 0,3$ eV, la cual se puede atribuir a especies de óxido de Zn ^[39].

Como se ha explicado y se observa en los espectros de la **Figura 6.8-b**, solo se aprecia una especie de Zn en la superficie metálica del acero galvanizado. El Zn metálico parece estar presente en el material base y en el material en contacto con el electrolito líquido, sin embargo, se conoce que el espectro del Zn se caracteriza por mostrar pequeños desplazamientos químicos entre diferentes especies de Zn a pesar de haberse corregido por el pico del C1s. Los cambios químicos típicos reportados en la literatura entre Zn metálico y ZnO varían alrededor de 0,3 eV ^[40,41]. Además, el ancho máximo del pico puede ampliarse por la presencia de más de una especie de Zn. Por lo tanto, teniendo en cuenta que los valores de FWHM obtenidos en este análisis son un poco más altos que los encontrados en la literatura ^[42], existe la probabilidad de que existan otras especies de Zn que podrían no haber sido identificadas por esta técnica, lo cual significa que no se tiene información suficiente para determinar los tipos de especies de Zn presentes en la superficie y su proporción.

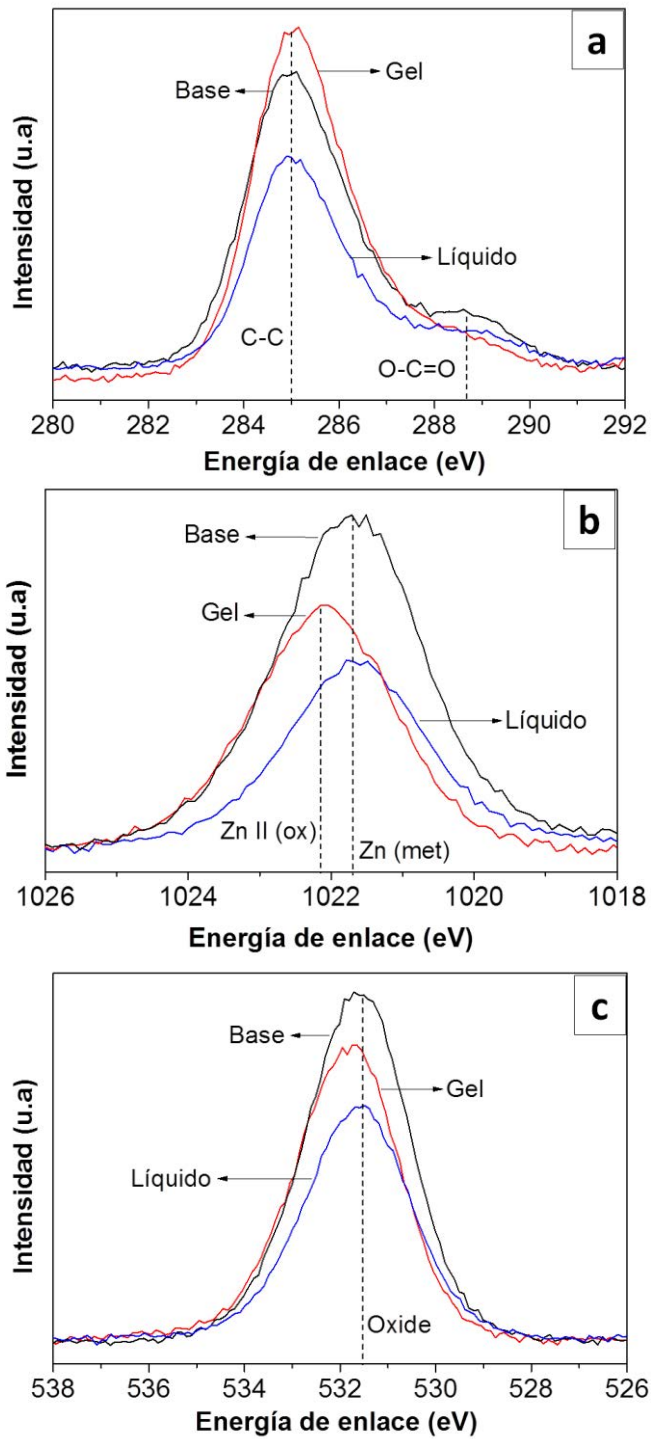


Figura 6.8. Deconvoluciones de los espectros de XPS obtenidos para la superficie del acero galvanizado antes y después de estar expuesto al electrolito líquido y al electrolito gel: (a) Pico C1s; (b) Pico Zn₂p_{3/2}; (c) Pico O1s.

Por otra parte, algunos autores han estudiado la formación de películas de óxido sobre el galvanizado en disoluciones de NaClO_4 , NaCl y Na_2SO_4 , donde el óxido de Zn se forma como producto de corrosión común en todos los casos, encontrándose también hidróxido de Zn aunque en menores cantidades ^[43]. Estos productos de corrosión están relacionados estrechamente con el pH de la disolución y, además, con las especies con las cuales el Zn puede formar compuestos de baja solubilidad. Cachet y colaboradores plantean que en el intervalo de pH entre 3,8-5,8, alrededor del cual se encuentra el pH de los electrolitos estudiados, puede ocurrir la formación de una película de óxidos porosa y no pasivante ^[44].

6.2.2. Evaluación del comportamiento a corrosión del acero galvanizado empleando el electrolito gel.

De la misma forma que para el acero al carbono, el *OCP* se ha registrado para el galvanizado durante 30 min al inicio de cada ensayo electroquímico. En la **Figura 6.9** se muestra la estabilización empleando el electrolito gel y el líquido. La evolución de *OCP* en el electrolito líquido inicialmente muestra un brusco aumento, seguido de una disminución para posteriormente estabilizarse. Este comportamiento podría relacionarse inicialmente con la formación de una capa de óxidos de Zn en la superficie del material, para luego producirse la disolución de estos óxidos ^[45]. En cambio, en el electrolito gel se aprecia un ligero incremento del *OCP* hacia la dirección catódica, lo cual se puede relacionar con el desarrollo de una capa de óxidos protectora sobre la superficie del zinc como resultado del contacto con el electrolito ^[45,46]. Estos resultados concuerdan con lo observado por XPS (**Figura 6.8**), que sugiere la formación de una capa de óxidos o hidróxidos de zinc en la superficie del acero después de estar en contacto con el gel, mientras que en la superficie en contacto con el electrolito líquido sólo se ha encontrado Zn(0) metálico. De todas formas, aunque en el gel la estabilización parece más lenta, en ambos medios el material tiende a estabilizarse aproximadamente al cabo de los 30 min en torno a valores que concuerdan con los encontrados en la bibliografía ^[47].

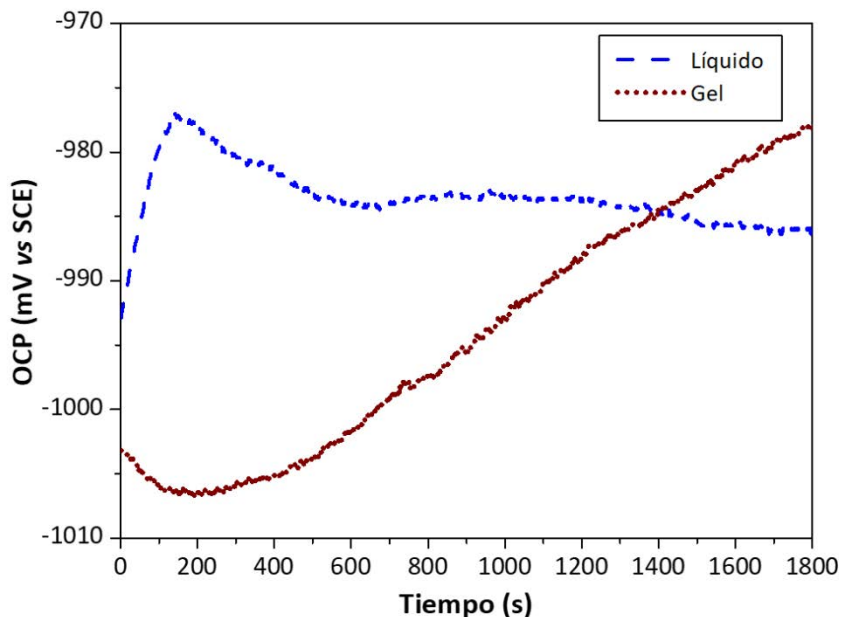
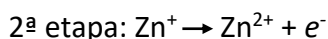
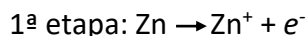


Figura 6.9. Estabilización del OCP para el acero galvanizado empleando el electrolito gel y el electrolito líquido.

Las **Figuras 6.10** y **6.11** muestran los diagramas de Bode y Nyquist representados a partir de las medidas de EIS en electrolito líquido y en gel respectivamente. Generalmente, se admite que la disolución de Zn ocurre a través de una reacción de transferencia de carga en dos etapas ^[48,49]:



Sin embargo, este esquema no explica los bucles que se observan en el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias en electrolito líquido (**Figura 6.10**). A partir de estos resultados, se ha propuesto por Cachet y colaboradores ^[50] una nueva versión del modelo de reacción obtenido previamente en un medio con cloruros ^[51,52]. Este modelo implica varios caminos de disolución y tres especies intermedias adsorbidas, tal y como se ha descrito en el apartado 1.4.1: Zn^+ , Zn^{2+} y ZnOH_{ads} (**Figura 1.17**). En la reacción anódica, el primer paso produce una especie intermedia de Zn^+ , posteriormente la oxidación adicional Zn^+ sigue dos caminos paralelos: una ruta principal es formar Zn^{2+} sólido en la disolución, y una menor implica la formación de especies de Zn^{2+} en la superficie. Este hecho provoca una lenta disolución del zinc ^[50], pues la corrosión generalizada es la disolución a través de la formación de hidróxidos de zinc con un proceso acompañado por un proceso catódico controlado por difusión ^[43].

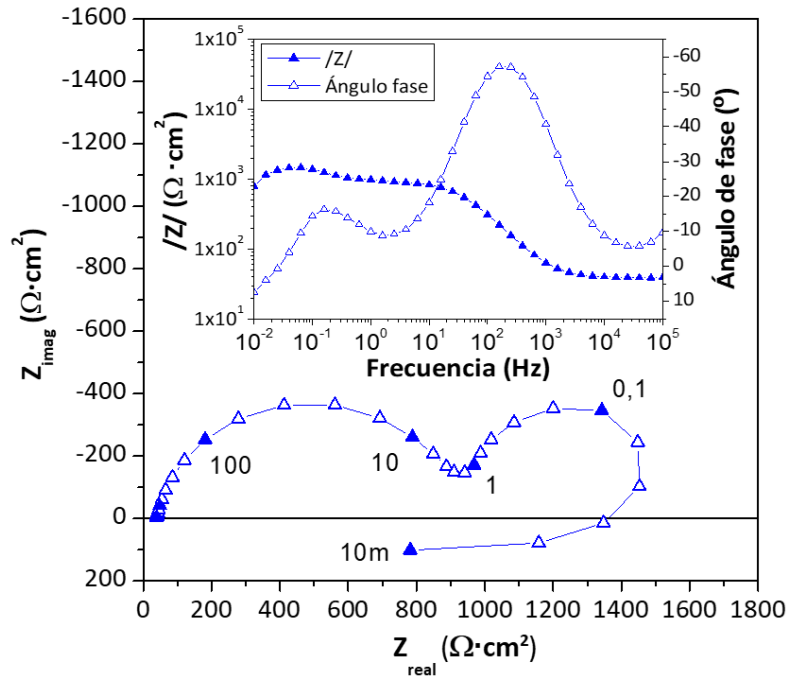


Figura 6.10. Espectros experimentales de EIS para el acero galvanizado empleando electrolito líquido: diagrama de Nyquist y diagrama de Bode.

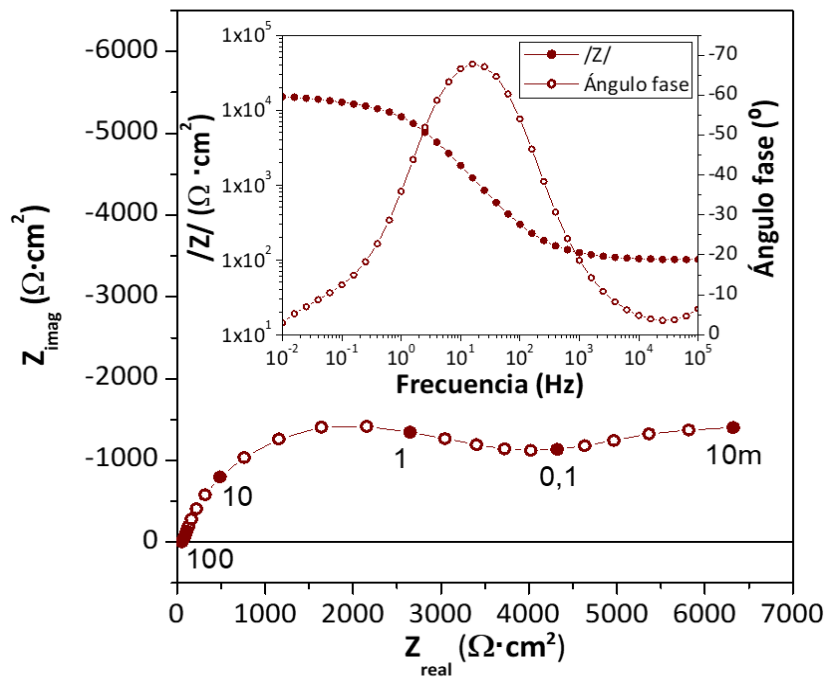


Figura 6.11. Espectros experimentales de EIS para el acero galvanizado empleando electrolito gel: diagrama de Nyquist y diagrama de Bode.

Teniendo en cuenta el modelo propuesto, en el diagrama de Nyquist para el electrolito líquido (**Figura 6.10**) se observan tres constantes de tiempo. El bucle capacitivo en la región de altas frecuencias del espectro está asociado con el comportamiento eléctrico de los óxidos o hidróxidos que se encuentran sobre la superficie del electrodo. Los otros dos, uno capacitivo y

uno inductivo, se interpretan con el proceso de transferencia de carga y especies intermedias adsorbidas en la superficie del electrodo ^[51,53,54], respectivamente. Sin embargo, en el diagrama de Nyquist obtenido para el electrolito gel (**Figura 6.11**) sólo se observa un bucle capacitivo en la región de altas frecuencias, el cual es más alto que el observado en el electrolito líquido y se atribuye a la los óxidos formados sobre la superficie al igual que para el electrolito líquido. Además, aparece el inicio de otro semicírculo, que podría estar relacionado con una disolución del metal ^[48], por lo cual se ha empleado una constante de tiempo relacionada con la transferencia de carga para simular ese comportamiento.

Por otro lado, la deformación de los semicírculos proporciona información sobre la rugosidad de la superficie del material ^[55,56]. De acuerdo con esto, se puede asumir que la superficie en contacto con el electrolito líquido es más uniforme que la superficie en contacto con el electrolito gel, lo cual podría estar relacionado con la formación de una capa de óxidos/hidróxidos en bruto en la superficie en contacto con el gel, mientras que la disolución de Zn se produce en el electrolito líquido.

El circuito equivalente empleado para ajustar las medidas de EIS empleando electrolito gel se muestra en la **Figura 6.12-a**, y el usado para ajustar los datos obtenidos empleando electrolito líquido en la **Figura 6.12-b**. Tal y como se observa en la **Figura 6.12**, para lograr un buen ajuste de los datos obtenidos empleando el electrolito líquido, ha sido necesario adicionar una resistencia y un inductor que reproduzca el bucle inductivo mencionado anteriormente y observado en la **Figura 6.10** ^[31,55]. De los elementos del circuito, R_{ox} es la resistencia relacionada con la capa de óxidos-hidróxidos formada sobre el material ^[55] y CPE_{ox} es el elemento de fase constante asociada a esta resistencia. R_{ct} corresponde a la resistencia de transferencia de carga, CPE_{dl} es el elemento de fase constante caracterizado por la capacidad de la doble capa. El coeficiente n representa la no linealidad de cada CPE ^[57]. Finalmente, en el rango de bajas frecuencias, en el electrolito líquido, aparece la contribución de la resistencia asociada a un inductor (R_L) y un elemento inductor (L), los cuales aparecen como resultado de la cobertura del electrodo por las especies de Zn adsorbidas (Zn_{ads}). Los parámetros obtenidos de los ajustes en ambos medios se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

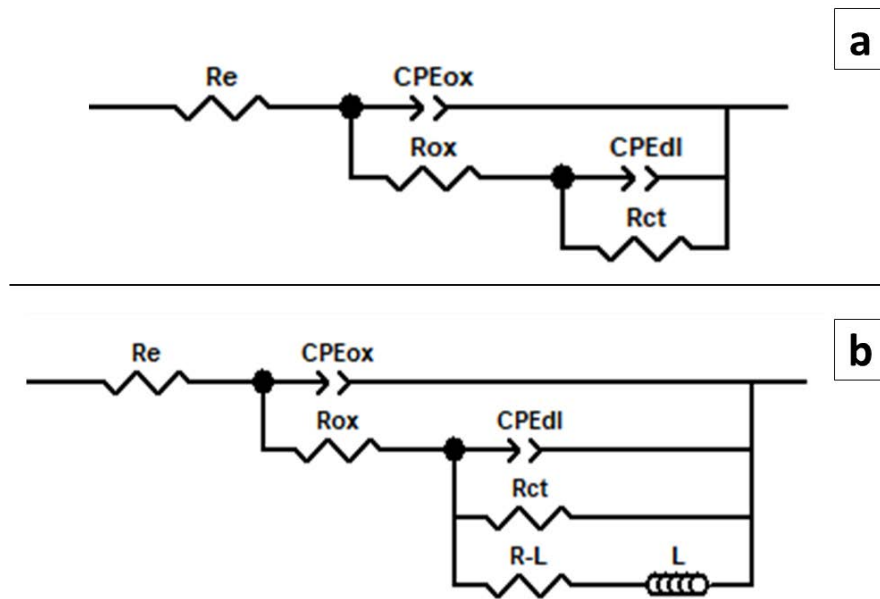


Figura 6.12. Circuitos equivalentes empleados para ajustar los espectros obtenidos de las medidas de EIS sobre acero galvanizado en: (a) Electrolito gel; (b) Electrolito líquido.

Tabla 6.4. Parámetros electroquímicos obtenidos de los ajustes de las medidas de EIS al circuito equivalente para acero galvanizado.

Parámetros	Electrolito	
	Líquido	Gel
R_{ox} ($k\Omega \cdot cm^2$)	$0,81 \pm 0,08$	$4,4 \pm 0,7$
CPE_{ox} ($mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$)	$11,4 \pm 0,8$	32 ± 8
n_{ox}	$0,88 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$
R_{ct} ($k\Omega \cdot cm^2$)	$0,7 \pm 0,1$	8 ± 4
CPE_{dl} ($mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$)	$2,3 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,2$
n_{dl}	$0,85 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,02$
R_L ($k\Omega \cdot cm^2$)	$0,5 \pm 0,1$	--
L ($kHz \cdot cm^2$)	$4,9 \pm 0,6$	--

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede observar que R_{ox} es más bajo en electrolito líquido que en electrolito gel, lo cual resulta lógico si se mantiene la teoría de que, en el gel, el electrodo de trabajo se cubre de una capa de óxidos/hidróxidos, mientras que en el líquido está más favorecida la disolución del metal. Por otro lado, R_{ct} , relacionada con la resistencia a corrosión del material, es menor al emplear el electrolito líquido que el gel. Este comportamiento concuerda con la tendencia observada para el acero inoxidable y sobre todo para el acero al carbono. Además, la menor n_{dl} observada en el gel respecto al líquido puede atribuirse al comportamiento de una superficie muy heterogénea.

Al igual que para el acero al carbono, el acero galvanizado también se ha estudiado empleando medidas de R_p . En este caso, la i_{corr} también está controlada por la reacción catódica y las pendientes se han trazado en las regiones catódicas de las curvas. Un ejemplo de las curvas obtenidas empleando el electrolito líquido y el gel, incluyendo la pendiente trazada para determinar la R_p , se representa en la **Figura 6.13**.

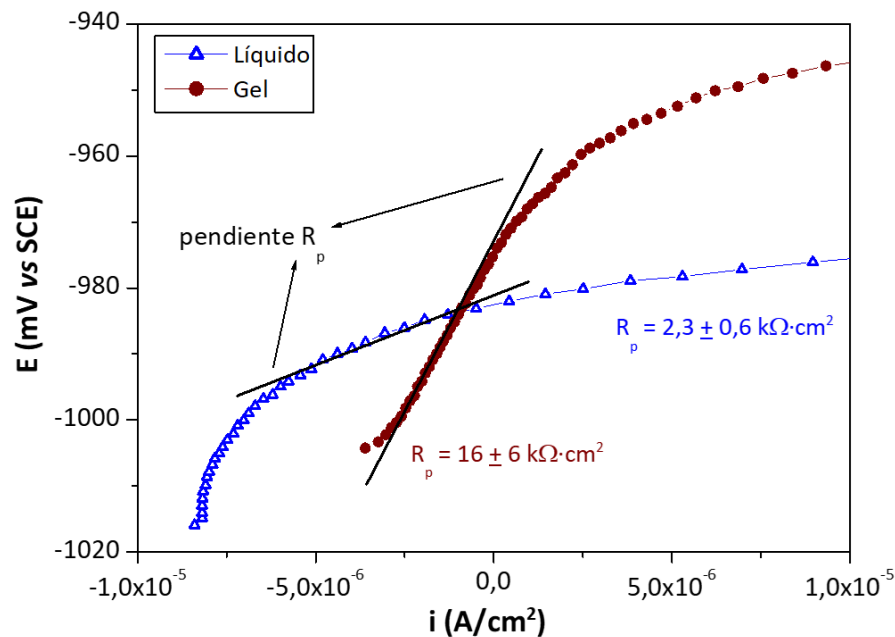


Figura 6.13. Ejemplos de las medidas de polarizaciones lineales y de la determinación de las pendientes para calcular los valores de R_p para electrolito líquido y gel.

Los resultados de R_p en electrolito líquido se encuentran en el rango de los encontrados en la bibliografía en disolución con 0,01M NaCl ^[58]. Se puede apreciar, al igual que para los materiales anteriormente estudiados (acero inoxidable y acero al carbono), que la R_p obtenida en electrolito gel es superior a la obtenida en electrolito líquido **Figuras 5.12 y 6.6**. Como se puede ver en la **Figura 6.13**, los valores de R_p son coherentes además con los obtenidos para las resistencias ($R_{dl} + R_{ct}$) calculadas de los ajustes de EIS (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), lo cual corrobora una menor resistencia a la corrosión del material en el medio líquido que en el gel. Además, estos resultados confirman la fiabilidad de las medidas al obtener similar comportamiento del material empleando diferentes técnicas.

Para alcanzar una mayor comprensión sobre la cinética de corrosión en el acero galvanizado empleando el electrolito gel y el líquido se han realizado curvas de polarización. Un ejemplo de las mismas en cada medio se representa en la **Figura 6.14**, y los parámetros principales obtenidos de las mismas se recogen en la **Tabla 6.5**.

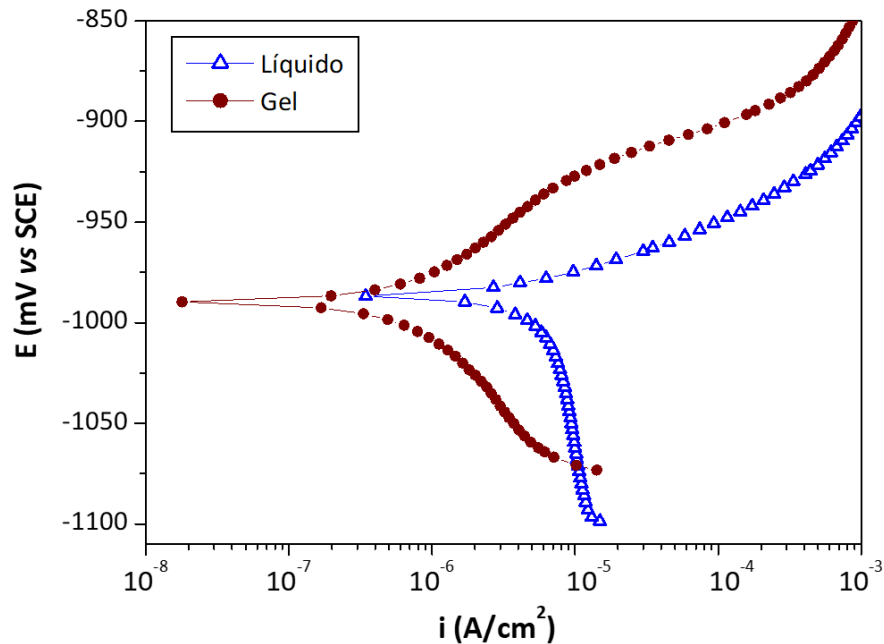


Figura 6.14. Ejemplos de curvas de polarización sobre acero galvanizado empleando electrolito líquido y gel.

Tabla 6.5. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización sobre el acero galvanizado

Electrolito	E_{corr} (mV vs SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec)
Líquido	-995 ± 12	9 ± 1	30 ± 5
Gel	-980 ± 10	$1,4 \pm 0,6$	50 ± 9

Las curvas de polarización obtenidas en el electrolito líquido (**Figura 6.14**) son muy similares a las encontradas en la literatura en medios con cloruros ^[55] y perclorato ^[53], en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por el proceso catódico, que es la difusión de oxígeno y donde, además, se identifica muy bien la corriente límite de difusión. Los valores de i_{corr} también son coherentes con los encontrados en la literatura ^[48]. Sin embargo, la curva obtenida en electrolito gel es diferente (**Figura 6.14**), donde se puede observar una inhibición tanto del proceso catódico como del anódico. Esta inhibición del proceso catódico podría estar propiciada, al igual que para el acero al carbono, por el menor contenido de oxígeno en el gel y

la dificultad que podría presentar este para difundir a través del electrolito gel en comparación con el líquido.

Por otro lado, la rama anódica de las curvas también muestra diferencias entre ambos electrolitos. Los valores de β_a obtenidos en electrolito líquido corresponden a los encontrados en la literatura en medios con NaCl 1M y Na₂SO₄ 1M, pH=4 [59]. En la bibliografía consultada se considera que valores menores de 30 mV/década indican una disolución activa del metal en un medio con 3,5% NaCl [60], lo cual se relaciona con lo observado en el electrolito líquido. Las diferencias encontradas entre β_a para el electrolito líquido y el gel podrían estar relacionadas con el efecto de las especies adsorbidas y quizás con la formación de una película de óxidos/hidróxidos en la superficie del material, como ya se ha explicado. Tampoco puede descartarse el efecto del glicerol como posible inhibidor. En este material, se observa un cambio en ambas pendientes de Tafel. Sin embargo, el E_{corr} se define alrededor de 1000 mV vs a SCE en ambos electrolitos. Comportamiento similar al observado en las curvas de la **Figura 6.14** se ha encontrado también en la bibliografía para el zinc en presencia de inhibidores orgánicos [61], los cuales cubren la superficie del electrodo con especies orgánicas que son adsorbidas, provocando la consiguiente reducción de la i_{corr} .

La i_{corr} , calculada por extrapolación de las pendientes de Tafel es alrededor de 6 veces mayor en el electrolito líquido que en el electrolito gel, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos en las medidas de EIS, R_p y las diferencias encontradas y explicadas a lo largo del capítulo entre el electrolito líquido y el gel.

De manera general se cree, que el electrolito gel inhibe el proceso anódico porque como se ha explicado, su viscosidad limita la difusión [26,27] de cationes metálicos hacia su interior. Según el principio de Le Chatelier [62], la acumulación de cationes metálicos en la intercara metal-electrolito desplaza el equilibrio de la semireacción anódica hacia los reactivos, lo cual además disminuye el potencial de la pila [63]. Este hecho también explica la inhibición del proceso anódico que se había intuido anteriormente en el acero inoxidable (**Figura 5.7**). Además, a partir los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo, se ha podido determinar que tanto en la corrosión del acero al carbono como como en la del zinc, la velocidad global del ataque en medio

neutro con cloruros empleando el electrolito líquido está determinada por la semireacción catódica. Sin embargo, en el gel se observa cierta contribución de la rama anódica, pero se cree que la diferencia en las velocidades de corrosión entre el electrolito líquido y el gel está al final condicionada por la reducción de la velocidad del proceso catódico.

Las diferencias encontradas entre el Zn y el acero al carbono podrían estar relacionadas con el hecho de que, en el Zn la disolución del metal también está inhibida o afectada por los productos de corrosión que se absorben en la superficie del electrodo. Estos productos forman diferentes especies y capas de óxidos (**Figura 1.17**) que modifican la cinética de las reacciones que tienen lugar, lo cual, además, estaría favorecido por la menor difusividad de los mismos en el gel. De todas formas, con los datos obtenidos resulta muy difícil determinar con exactitud el efecto de cada una de las variables inmersas (contenido de oxígeno, presencia del glicerol, contenido de agar, viscosidad, difusión y transporte de masa) sobre las diferencias encontradas en el comportamiento a corrosión de los metales estudiados en este capítulo entre el electrolito líquido y el gel. Pero, sin embargo, permiten obtener una visión más global sobre el funcionamiento del electrolito gel desarrollado en otro tipo de materiales al acero inoxidable.

6.3. Conclusiones parciales.

Los resultados obtenidos en este capítulo contribuyen a obtener una mejor comprensión sobre los cambios que el electrolito gel puede ejercer sobre los mecanismos de corrosión que pueden ocurrir en metales con un comportamiento activo a la corrosión. Además, permite evaluar con mayor rigurosidad sus ventajas y limitaciones.

- ✓ Los resultados de XPS para el acero al carbono expresan una tendencia a la corrosión mayor en el electrolito líquido que en el gel, al igual que ocurría para el acero inoxidable. Los análisis de XPS para el acero galvanizado no son concluyentes, pues no permiten comparar ambos medios.

- ✓ Los resultados electroquímicos obtenidos para materiales activos con el electrolito gel, muestran algunas diferencias en cuanto a los obtenidos en electrolitos líquidos, las cuales

parecen estar relacionadas con dos factores fundamentales como son, en primer lugar, la limitación del transporte de masa y la difusión y; en segundo lugar, la presencia del glicerol. Este último además de aportar las propiedades mecánicas deseadas al electrolito gel, también podría actuar como inhibidor de la corrosión en algunas zonas de la superficie.

✓ El menor contenido de oxígeno en el electrolito gel con respecto líquido y las diferencias de viscosidad, entre ambos medios parecen ser un factor clave en la cinética del proceso de corrosión, pues ralentizan las reacciones ocasionando una inhibición global del proceso.

✓ El uso del gel produce una inhibición tanto del proceso catódico como del proceso anódico en ambos metales, obteniéndose valores más pequeños en la i_{corr} que al emplear el electrolito líquido en el acero al carbono y un control mixto en el acero galvanizado. En este último, además, la formación de productos de corrosión actúa como una barrera protectora en la superficie del electrodo.

6.4. Bibliografía.

- [1] T.L. Barr, S. Seal, Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (3) (1995) 1239-1246.
- [2] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441-2449.
- [3] A. Galtayries, R. Warocquier, M.D. Nagel, P. Marcus, Fibronectin adsorption on Fe–Cr alloy studied by XPS, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 186-190.
- [4] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrated carbon steel: Gravimetric and electrochemical results, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2371-2378.
- [5] V. Di Castro, S. Ciampi, XPS study of the growth and reactivity of Fe/MnO thin films, *Surf. Sci.* 331-339 (1995) 294-299.
- [6] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6174-6181.
- [7] W. Lv, C Pan, W. Su, Z.Y. Wang, S.N. Liu, C. Wang, A study on atmospheric corrosion of 304 stainless steel in a simulated marine atmosphere, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2005) 2597-2604.
- [8] X. Feng, Y. Zuo, Y. Tang, X. Zhao, J. Zhao, The influence of strain on the passive behavior of carbon steel in cement extract, *Corros. Sci.* 65 (2012) 542-548.
- [9] Y.F. Cheng, J.L. Luo, Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2947-2957.
- [10] I. David, A. J. E, Welch The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of gamma ferric oxide, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 1642-1650.
- [11] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2^a Edición Wiley VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, 2003, Cap. 1 p. 1-8.
- [12] H. Zhou, J.H. Park, F.F. Fan, A.J. Bard, Observation of single metal nanoparticle collisions by open circuit (mixed) potential changes at an ultramicroelectrode, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 134 13212-13215.
- [13] T. Takahiro, O. Masazumi, M. Yoshitake, S. Naobumi and S. Michiru, Corrosion resistant performances of alkanolic and phosphonic acids derived self-assembled monolayers on magnesium alloy AZ31 by vapor-phase method, *Langmuir* 27 (2011) 6009–6017.

- [14] E. Ghiamati, Z. Shams, M. Bagherzadeh, Protection of carbon steel corrosion in 3.5% NaCl medium by aryldiazonium grafted graphene coatings, *New J. Chem.* 42 (2017) 12470-12480.
- [15] B. Ramírez Barat, E. Cano, The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 751-762.
- [16] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald- Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corros. Sci.* 64 (2012) 243-252.
- [17] U. Rammelt, G. Reinhard, On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1045-1049.
- [18] W. Chen, R.-G. Du, C.-Q. Ye, Y.-F. Zhu, C.-J. Lin, Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5677-5682.
- [19] S.M. Abd El Haleem, S.S. Abd El Rehim, M.Sh. Shalaby, Anodic behaviour and pitting corrosion of plain carbon steel in NaOH solutions containing Cl^- , *Surf. Coat. Tech.* 27 (1986) 167-173.
- [20] D. Phan, F. Debeaufort, D. Luu, A. Voilley, functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 973-981.
- [21] I. Al Zubaidi, R. Jones, M. Alzughaibi, M. Albayyadhi, F. Darzi, H. Ibrahim, Crude glycerol as an innovative corrosion inhibitor, *Appl. Syst. Innov.* 1 (2018) 1-15.
- [22] V.S Saji, A review on recent patents in corrosion inhibitors, *Recent Pat. Corros. Sci.* 2 (2010) 6-12.
- [23] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [24] M.A. Veloz, I. González, Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H_2S , *Electrochim. Acta* 48 (2002) 135-144.
- [25] M.A. Deyab, Effect of cationic surfactant and inorganic anions on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2315-2328.
- [26] I.C. Yeh, G. Hummer, System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15873-15879.
- [27] L. Masaro; X. X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 731-775.

- [28] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, M.G. Hosseini, Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 852-858.
- [29] M. Lagranée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentis, Investigation of inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl médium, *Corros. Sci.* 43 (2001) 951-962.
- [30] J.A. González, Control de la corrosión. Estudio y medidas por técnicas electroquímicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, 1989.
- [31] L. Wei, Z. Chen, X. Guo, Inhibition Behavior of an Imidazoline Inhibitor for Carbon Steel in a Supercritical CO₂/H₂O System, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C602-C609.
- [32] I. Ahamada, R. Prasad, M.A. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472-1481.
- [33] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinell, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 129-134.
- [34] R.S. Gonçalves, L. Dornelles, Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 43 (2001) 457-470.
- [35] M. Da Cunha, B. Rondot, C. Compere, M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial sea water, *Corros. Sci.* 40 (1998) 481-494.
- [36] C. Chen, M. Long, M. Xia, C. Zhang, W. Cai, Reduction of graphene oxide by an in-situ photoelectrochemical method in a dye-sensitized solar cell assembly, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 101.
- [37] S. Feliu, V. Barranco, Comparative EIS and XPS studies of the protective character of thin lacquer films containing Cr or P salts formed on galvanised steel, galvanneal and galfan substrates, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 951-964.
- [38] G. Ballerini, K. Ogle, M.G. Barthe's-Labrousse, The acid-base properties of the surface of native zinc oxide layers: An XPS study of adsorption of 1,2-diaminoethane, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6860-6867.

- [39] C.T. Au, M.W. Roberts, A.R. Zhu, Surface hydroxylation at A Zn(0001)O surface, *Surf. Sci.* 115 (1982) L117-L123.
- [40] B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina, *J. Cat.* 86 (1984) 266-279.
- [41] G. Schön, Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide, *J. Electron Spectrosc.* 2 (1973) 75-86.
- [42] S. Feliu, V. Barranco, Comparative EIS and XPS studies of the protective character of thin lacquer films containing Cr or P salts formed on galvanised steel, galvanneal and galfan substrates, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 951-964.
- [43] X.G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc*, 1st Edition, Plenum Press, New York and London, USA, 1996.
- [44] C. Cachet, R. Wiart, Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 103-114.
- [45] M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 111-120.
- [46] F. Delaunois, F. Tosar, V. Vitry, Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems, *Bioelectrochemistry* 97 (2014) 110-119.
- [47] M. Mouanga, M. Puiggali, B. Tribollet, V. Vivier, N. Pébère, O. Devosa, Galvanic corrosion between zinc and carbon steel investigated by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 6-14.
- [48] L. M. Baugh, Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral-acid media – I. Pure zinc in solutions of various sodium salts, *Electrochim. Acta* 24 (1978) 657-667.
- [49] T. Hurlen, K.P Fischer, Kinetics of Zn/Zn(II) reactions in acidified solutions of potassium chloride, *J. Electroanal. Chem.* 61 (1975) 165-173.
- [50] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part I: bulk zinc, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 509-518.
- [51] C. Cachet, R. Wiart, The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: Impedance measurements and electrode morphology. *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 235-246.
- [52] C. Cachet and R. Wiart, Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 103-114.

- [53] E. Ahberg, H. Anderson, Simulating Impedance spectra from a mechanistic point of view: Application to zinc dissolution, *Acta Chem. Scand.* 46 (1992) 15-24.
- [54] J.P. Diard, B. Le-Gorrec, C. Montella, Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedances: Part 3. Conditions for observation of low frequency inductive diagrams for a two-step electron transfer reaction with an adsorbed intermediate species, *J. Electroanal. Chem.* 326 (1992) 13-36.
- [55] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1558-1566.
- [56] D.E. Williams, J. Asher, Measurement of low corrosion rates: comparison of a.c. impedance and thin layer activation methods, *Corros. Sci.* 24 (1984) 185-196.
- [57] K. Alipour, F. Nasirpouri, Smart anti-corrosion self-healing zinc metal-based molybdate functionalized-mesoporous-silica (MCM-41) nanocomposite coatings, *RSC Adv.* 7 (2017) 51879-51887.
- [58] A. Prasad, Y. A. Nishikata, T. Tsuru, Degradation mechanism of galvanized steel in wet–dry cyclic environment containing chloride ions, *Corros. Sci.* 46 (2004) 361-376.
- [59] L.M. Baugh, Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral-acid media – I. Pure zinc in solutions of various sodium salts. *Electrochim. Acta* 24 (1978) 657-667.
- [60] S.T. Vagge, V.S. Raja, R. Ganesh, Effect of deformation on the electrochemical behavior of hot-dip galvanized steel sheets, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8415-8421.
- [61] J. Dobryszycski, S. Biallozor, On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1309-13189.
- [62] Le Chatelier, H.L. Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques, *C.r. Acad. Seanc.* 99 (1884) 786-789.
- [63] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications* 2nd Edition John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, USA, 2001, Cap. 2, p. 44.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicaciones. Piezas con geometrías complejas
y/u oxidadas

ÍNDICE

CAPÍTULO 7	209
7. Aplicaciones. Piezas con geometrías complejas y/u oxidadas	209
7.1. Pieza de acero inoxidable soldada en el laboratorio	209
7.2. Pieza compleja procedente de un tanque cisterna de acero inoxidable	215
7.3. Muestras irradiadas y oxidadas a alta temperatura	221
7.3.1. Caracterización metalográfica del acero inoxidable	222
7.3.2. Caracterización química de las capas de óxidos formadas bajo la influencia de la radiación γ y la oxidación a alta temperatura	223
7.3.3. Comportamiento electroquímico de las probetas irradiadas y oxidadas	228
7.4. Conclusiones parciales	237
7.5. Bibliografía	239

CAPÍTULO 7

7. Aplicaciones. Piezas con geometrías complejas y/u oxidadas.

En este capítulo se muestran los resultados más relevantes desde el punto de vista aplicado e ingenieril de la investigación. Se incluyen las aplicaciones y ventajas que ofrecen los electrolitos gel optimizados anteriormente frente a los electrolitos líquidos tradicionales. Con esta finalidad, se estudia el comportamiento a corrosión de piezas con geometrías complejas y zonas de difícil acceso o recubiertas de óxidos, cuya disolución en el electrolito durante las medidas electroquímicas se quiere minimizar.

Con el objetivo de validar el uso de los electrolitos gel para el estudio y monitorización del comportamiento a corrosión de superficies con geometrías complejas, se han realizado medidas en varias piezas con comportamiento a corrosión previsible diferente. Para ello, se han empleado varias técnicas electroquímicas y se han estudiado distintas zonas de las piezas, con el fin de comparar los resultados y verificar la capacidad de los geles para identificar regiones con diferente resistencia a la corrosión. Para estos estudios, debido a la alta complejidad de las superficies a estudiar, se ha seleccionado un electrolito gel con un 40% de glicerol.

7.1. Pieza de acero inoxidable soldada en el laboratorio.

La pieza soldada se ha mostrado anteriormente en la **Figura 3.3**, donde las zonas que se han estudiado son Base-1, Resquicio-1 y Soldadura-1. Como ya se ha explicado en el capítulo 3, el estudio del comportamiento a corrosión de estas zonas se ha realizado mediante EIS y curvas de polarización anódica cíclicas empleando el electrolito gel con 0,5% de agar, 40% de glicerol y 0,5% de NaCl.

En la **Figura 7.1** se muestra la estabilización del *OCP* para las diferentes zonas de la pieza. Se puede apreciar en la misma que la estabilización es rápida en todas ellas, aunque la Soldadura-

1 tiene mayor dificultad para alcanzar un valor de *OCP* estable. En las regiones de las zonas identificadas como Base-1 y Resquicio-1 se observan valores de *OCP* que pueden considerarse típicos del acero inoxidable pasivo en medios neutros con cloruros ^[1,2]. Sin embargo, el valor de *OCP* medido en la Soldadura-1 es bajo, lo cual sugiere un posible proceso de corrosión activa en esta región ^[1,3,4]. Por otro lado, el valor más alto de *OCP* registrado para el Resquicio-1 con respecto a la Soldadura-1, podría estar influenciado por la dificultad del electrolito a penetrar dentro del mismo debido a sus microscópicas dimensiones (**Figura 3.3-b**). Este hecho hace pensar que resultados en esta zona podrían estar más influenciados por el efecto de las altas temperaturas al encontrarse cercano a la ZAT (**Figura 3.3-a**).

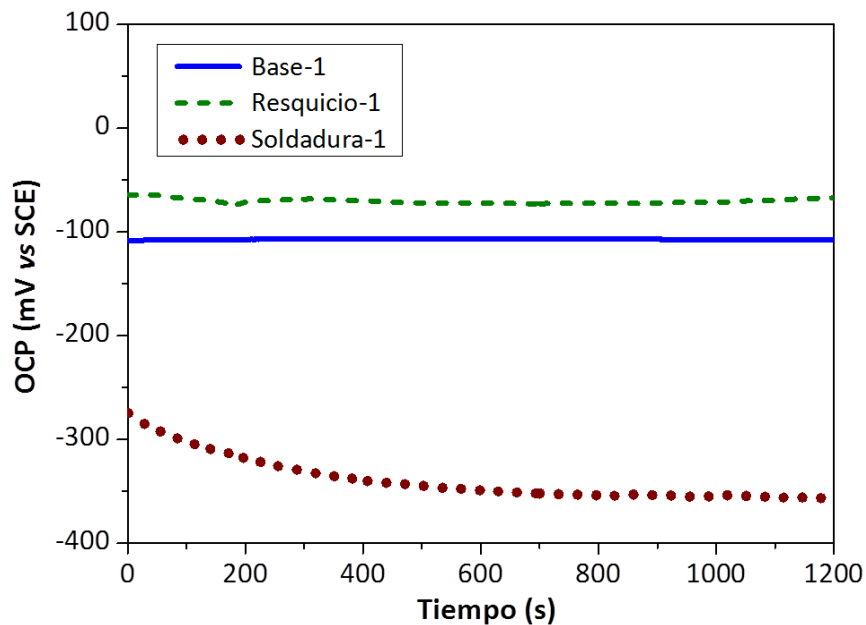


Figura 7.1. Estabilización del *OCP* para las diferentes zonas de la pieza soldada.

Los resultados obtenidos de las medidas de EIS en diferentes regiones de la pieza se han representado en la **Figura 7.2** en un diagrama de Bode. Para simular los espectros correspondientes a la Base-1 y al Resquicio-1 se ha empleado un circuito equivalente con dos constantes de tiempo colocadas en cascada (**Figura 5.14**), mientras que, para ajustar los datos obtenidos en la Soldadura-1 se ha utilizado un circuito equivalente con tres constantes de tiempo. Este circuito se ha empleado también en las piezas oxidadas del capítulo 5 (**Figura 5.32**).

Este comportamiento de la impedancia más complejo en la zona de la Soldadura-1 puede estar relacionado con el hecho de que la delgada capa pasiva que cubre la superficie del metal se

ha reemplazado por una capa de óxidos más gruesa y químicamente inestable. De forma similar a lo que ocurría en las piezas oxidadas (apartado 5.2), esta capa de óxidos origina una constante de tiempo a altas frecuencias (CPE_{1-a} y R_{1-a}) que puede estar relacionada con las reacciones electroquímicas que tienen lugar en su superficie entre el óxido y el medio [5].

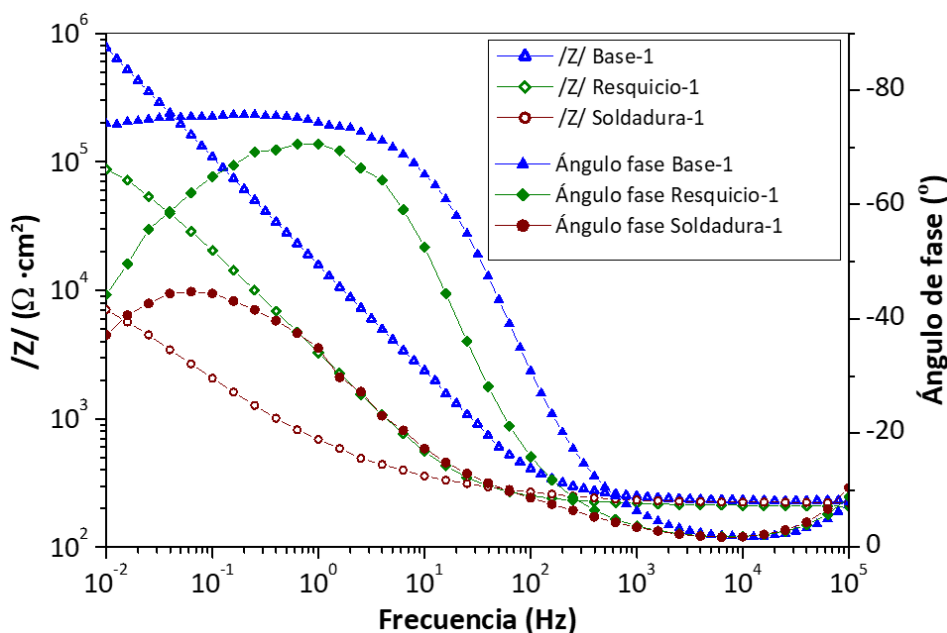


Figura 7.2. Espectros de EIS obtenidos en las diferentes regiones estudiadas de la pieza mostrada en la Figura 3.3, empleando el electrolito gel con 0,5% agar, 40% glicerol y 0,5% NaCl.

Tal y como se ha explicado en el capítulo 5, la constante de tiempo R_1 y CPE_1 definida a frecuencias medias corresponden a la resistencia y la capacidad eléctrica de los óxidos que se encuentran sobre la superficie del acero [6] para la zona denominada como Base-1 y el Resquicio-1. En este último caso, los óxidos se encuentran en el interior del mismo, donde probablemente el electrolito no llega a mojar y no se logre medir, por lo cual los parámetros R_1 y CPE_1 en esa zona estarían identificados con la resistencia eléctrica y la capacidad de una capa pasiva deteriorada por el efecto del calor. Este hecho además justifica que no se observe la constante de tiempo adicional (R_{1-a} - CPE_{1-a}) en esa zona. Por otro lado, R_1 y CPE_1 para las regiones donde existe una capa de óxidos como la Soldadura-1, parece más lógico relacionarla con la influencia de los óxidos de soldadura, tal y como se ha hecho anteriormente en otros trabajos que estudian la influencia de la soldadura en el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidables [7]. Por último, la constante de tiempo a bajas frecuencias (R_2 - CPE_2) es la que controla nuevamente la cinética del proceso de corrosión y se relaciona con el proceso de transferencia de carga y el

comportamiento capacitivo de la doble capa ^[8,9]. Los parámetros obtenidos de los ajustes de los espectros se resumen en la **Tabla 7.1**.

Tabla 7.1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las medidas de EIS sobre las diferentes zonas de la pieza mostrada en la **Figura 3.3**, empleando el electrolito gel con 0,5% agar, 40% glicerol y 0,5% NaCl.

Zona estudiada	R_{1-a} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{1-a} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_{1-a}	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_2
Base-1	--	--	--	71	13	0,88	6,2	18	0,86
Resquicio-1	--	--	--	99	54	0,75	0,21	14	0,98
Soldadura-1	186	241	0,62	2559	318	0,70	0,01	212	0,75

Al comparar la primera constante de tiempo (R_{1-a} - CPE_{1-a}) obtenida en la soldadura con la de las probetas oxidadas del capítulo 5 (**Tabla 5.10**), se observa que R_{1-a} disminuye y CPE_{1-a} aumenta. Estos resultados sugieren que las transformaciones que experimentan los óxidos de la Soldadura-1, al entrar en contacto con el electrolito, parecen más favorecidas que para capas de óxidos formadas a temperaturas inferiores. Este comportamiento podría estar relacionado con la naturaleza química de los óxidos y puede estar influenciada por la temperatura a la que se han formado los mismos. El menor valor de n_{1-a} para la Soldadura-1 en comparación con el de las probetas oxidadas (**Tabla 5.10**), también sugieren que la capa de óxidos generada sobre la soldadura es menos uniforme que la formada sobre el acero oxidado estudiado en el capítulo 5 (**Figura 3.2**). Además, la superficie del cordón de soldadura sobre la cual se ha medido (**Figura 3.3**) es muy irregular, lo cual también debe influir en este resultado.

Como se puede observar en la **Figura 7.2** y en la **Tabla 7.1**, R_1 y CPE_1 tienden a aumentar entre la Base-1, el Resquicio-1 y la Soldadura-1. Este incremento de R_1 está relacionado con la capa de óxidos que se ha formado sobre el metal durante el proceso de soldadura tal y como se ha observado también en el capítulo anterior para las probetas oxidadas (**Tabla 5.10**).

Por otro lado, el valor de R_2 correspondiente a la zona Base-1 es muy similar, aunque ligeramente inferior al obtenido para el mismo acero inoxidable pasivo (no soldado) empleando el mismo electrolito, cuyo valor se encuentra alrededor de $10 \pm 5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (**Tabla 5.5**). Este resultado podría sugerir que ocurre una ligera modificación de las características de la pasividad del acero inoxidable a una cierta distancia de la soldadura, originada por el intenso proceso de soldadura llevado a cabo para unir las piezas y estudiar el deterioro en el comportamiento a

corrosión de la unión. Los resultados obtenidos de R_2 en el Resquicio-1 muestran que se ha producido una clara disminución en la resistencia a corrosión del material en esta región con respecto a la Base-1. Este cambio en R_2 , relacionada inversamente con la velocidad de corrosión ^[7], muestra una disminución de más de un orden de magnitud, lo cual confirma la capacidad del gel para revelar el efecto perjudicial de los cambios microestructurales que podrían haber tenido lugar durante el calentamiento ^[10], unido al efecto perjudicial del resquicio formado entre las piezas de acero soldadas (**Figura 3.3-c**). Sin embargo, en esta pieza, el mayor impacto del proceso de soldadura se ha detectado para la región identificada como Soldadura-1, donde la resistencia a la corrosión de la pieza, definida por R_2 , se reduce en esa zona dos órdenes de magnitud con respecto a la Base-1 (**Tabla 7.1**). Además, el aumento de los CPE_2 , que se puede apreciar también en la **Tabla 7.1**, en la zona de la Soldadura-1 con respecto a las otras zonas, indica un aumento de los defectos superficiales como resultado de los óxidos formados ^[9,11].

Estos resultados permiten destacar la sensibilidad del electrolito gel para evaluar y distinguir todas estas variaciones en la resistencia a la corrosión de las diferentes zonas de una misma pieza. Con el objetivo de estudiar el comportamiento a la corrosión localizada de las diferentes zonas se han realizado ensayos de polarización sobre cada una de ellas. En la **Figura 7.3** se muestran las curvas de polarización realizadas en las zonas estudiadas de la pieza, y en la **Tabla 7.2** se resumen los parámetros obtenidos de las mismas.

Las regiones de las zonas identificadas como Base-1 y Resquicio-1 muestran valores de E_{corr} coherentes con los observados anteriormente durante la estabilización del *OCP* (**Figura 7.1**). La forma de las curvas correspondiente a la Base-1 y al Resquicio-1 es típica de sistemas pasivos, en los cuales la zona pasiva determinada por la distancia entre $E_{pic}-E_{corr}$ (**Tabla 7.2**), es menor en el Resquicio-1 que en la Base-1, confirmando una mayor susceptibilidad a sufrir corrosión por picaduras para la zona del resquicio. Por otro lado, la Soldadura-1 no presenta esta región ($E_{pic}-E_{corr}$), lo cual confirma el estado activo que revelaba el valor de *OCP* registrado en esa zona (**Figura 7.1**).

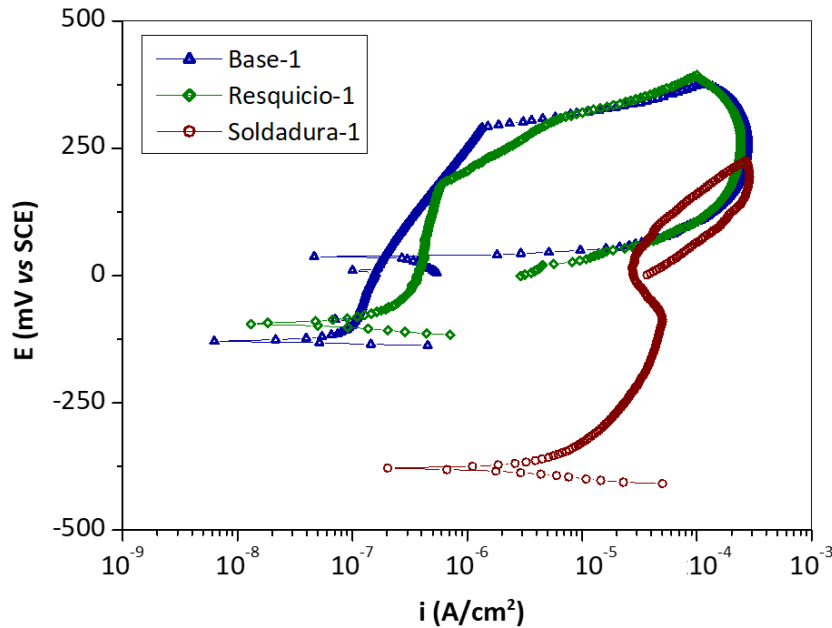


Figura 7.3. Curvas de polarización anódica cíclicas obtenidas en las diferentes regiones estudiadas de la pieza mostrada en la **Figura 3.3**, empleando el electrolito gel con 0,5% agar, 40% glicerol y 0,5% NaCl.

Tabla 7.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica cíclicas sobre las zonas estudiadas de la pieza soldada (**Figura 3.3**).

Zona estudiada	E_{corr} (mV vs SCE)	E_{pic} (mV vs SCE)	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Base-1	-128	290	419	0,09
Resquicio-1	-95	168	264	0,3
Soldadura-1	-378	--	--	5

Los valores de i_{corr} determinados mediante las curvas de polarización (**Tabla 7.2**) confirman lo obtenido también mediante EIS, pues a medida que aumenta la R_2 (**Tabla 7.1**), la i_{corr} se incrementa un orden de magnitud entre el Resquicio-1 y la Base-1 y otro orden de magnitud respecto a la Soldadura-1 donde la presencia de óxidos formados a altas temperaturas es evidente (**Figura 3.5**). Esta disminución se observa a pesar de que el material de aporte utilizado para el cordón de soldadura (AISI 316L), está más aleado que el de las placas soldadas (AISI 304). Al comparar estos parámetros con los obtenidos en las curvas de polarización empleando el mismo gel sobre el acero inoxidable estudiado en el capítulo 5 (**Figuras 5.8 y 5.9**), se observa que los resultados obtenidos para la Base-1 son bastante similares, mientras que las otras zonas muestran una evidente disminución en la resistencia a corrosión.

A partir de estos resultados, se puede afirmar que la presencia de óxidos de soldadura y un procedimiento de soldadura como el llevado a cabo en la pieza estudiada, limitarán drásticamente el rendimiento en servicio de la misma, siendo la región del cordón de soldadura, la más crítica de la pieza estudiada.

7.2. Pieza compleja procedente de un tanque cisterna de acero inoxidable.

La segunda pieza estudiada se muestra en la **Figura 3.4**. Como se detalla en el capítulo 3, en la misma aparecen identificadas las regiones que se han evaluado. Estas regiones presentan un previsible deterioro de su resistencia a la corrosión como resultado de haberse expuesto a diferentes condiciones agresivas durante su vida útil.

Para validar el uso de los electrolitos gel e identificar las diferencias en el comportamiento a corrosión de las diferentes zonas de la pieza se han empleado técnicas no destructivas. Se han realizado medidas de EIS, R_p , y el *OCP* se ha registrado también antes de cada medida empleando el electrolito gel con 0,5% de agar, 40% de glicerol y 1% de $KClO_4$. Además, se ha utilizado otro gel con la misma composición de agar y plastificante (0,5% y 40%, respectivamente), pero incluyendo 0,5% de NaCl. El uso de ambas sales para estudiar la misma pieza permite comparar los resultados y valorar posibles diferencias de sensibilidad que podrían existir entre ambos medios, comprobando los resultados ya presentados en el capítulo 5. Las zonas estudiadas de esta pieza se han nombrado Base-int-2, Base-ext-2, ZAT-2, Resquicio-2 y Soldadura-2.

Los valores obtenidos de *OCP* para las cinco superficies estudiadas se representan en la **Figura 7.4**. En la misma se puede observar que todos los valores medidos de *OCP* son típicos de los aceros inoxidables en estado pasivo ^[1,2], excepto el *OCP* obtenido en la soldadura con electrolitos con NaCl, que es el más bajo de todos, lo cual podría indicar que esta zona se encuentra más activa y susceptible a la corrosión que las otras estudiadas. Tal y como lo demuestran estos resultados y se ha observado en las probetas oxidadas del capítulo 5 (**Tabla 5.8**), el electrolito gel permite identificar con elevada sensibilidad incluso ligeras modificaciones en la resistencia a corrosión del material mediante el registro de *OCP*.

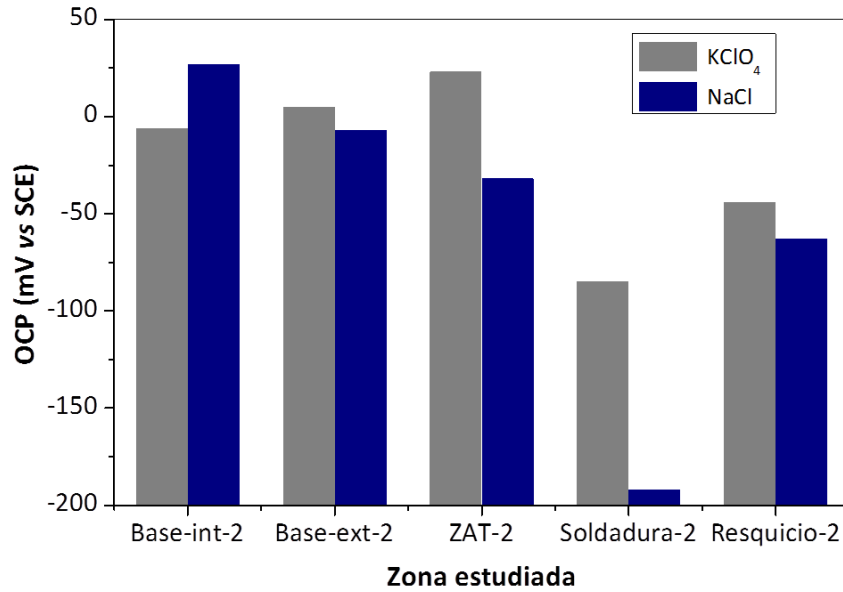


Figura 7.4. Valores de OCP obtenidos sobre las diferentes zonas estudiadas de la pieza de la **Figura 3.4**, empleando electrolitos gel con NaCl o KClO₄.

Por otro lado, los resultados de R_p pueden ofrecer mayor información acerca del comportamiento a corrosión de las diferentes zonas de la pieza procedente del tanque cisterna, estos resultados se muestran en la **Figura 7.5**.

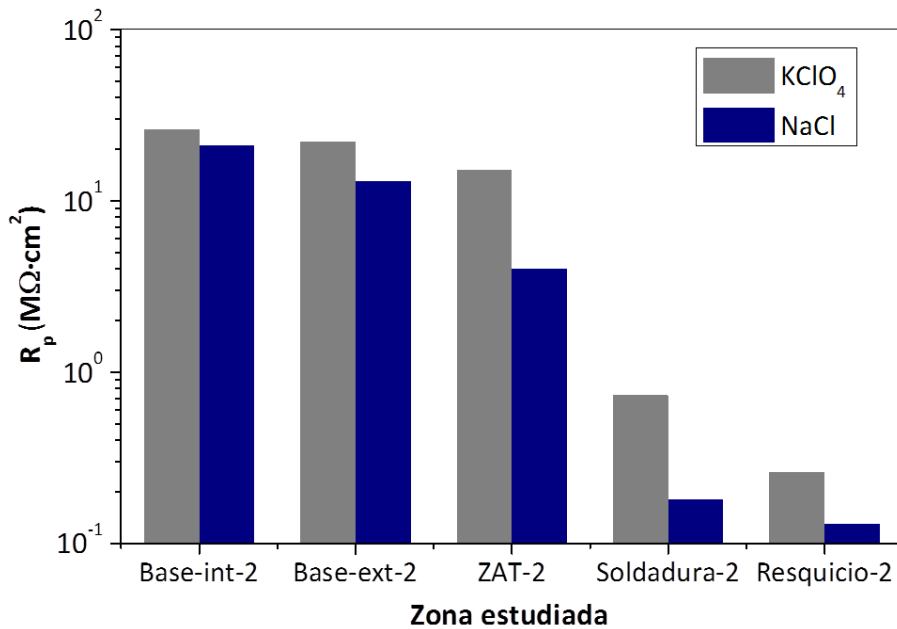


Figura 7.5. Valores de R_p obtenidos sobre las diferentes zonas estudiadas de la pieza de la **Figura 3.4**, empleando electrolitos gel con NaCl o KClO₄.

En la misma **Figura 7.5** se puede apreciar que las medidas realizadas a una distancia alejada de la soldadura, en la superficie exterior (Base-ext-2) y en la superficie interna (Base-int-2), ofrecen valores de R_p muy altos, típicos de los aceros inoxidable pasivos [12,13] y muy similares

a los obtenidos en el capítulo 5 (**Tabla 5.4**). Este resultado indica que las picaduras presentes en la superficie interna de la pieza (**Figura 3.4**) deben estar repasivadas y no se reactivan fácilmente en el electrolito gel usado para llevar a cabo las medidas. Esta conclusión, se confirma al comparar los valores de R_p de la Base-int-2 (donde se encontraban las picaduras) con los obtenidos en las probetas picadas estudiadas en el capítulo 5 (apartado 5.2, **Figura 5.28**). Además, se corrobora que se ha logrado obtener un carácter limitado de agresividad en los geles, el cual se necesitaba para la realización de monitorizaciones no destructivas. Aun así, la presencia de cloruros en el gel conduce a valores de R_p en estas dos zonas ligeramente inferiores a los obtenidos usando geles con KClO_4 , lo cual indica que las capas pasivas formadas sobre el acero tienen una cierta sensibilidad a la presencia de cloruros.

Por otro lado, los resultados de R_p obtenidos en las superficies cercanas a la soldadura, muestran diferencias más significativas cuando se comparan los resultados obtenidos con ambas sales. Empleando el electrolito con cloruros, la R_p en la ZAT-2 con un valor de $4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (**Figura 3.4-a**), es aproximadamente entre tres a cuatro veces menor que en las zonas más alejadas de la soldadura (Base-int-2 y Base-ext-2, **Figura 3.4**), en las cuales se han determinado R_p entre $13\text{-}20 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. En esta zona (ZAT-2), además, existían pequeñas grietas previas, que probablemente habían progresado a partir de las picaduras, debido a las tensiones residuales causadas por el proceso de soldadura. Sin embargo, al emplear el gel con KClO_4 , la mayor susceptibilidad a la corrosión de la ZAT-2 pasa desapercibida. Los valores de R_p en esta zona son comparables con los obtenidos para las probetas oxidadas estudiadas en el capítulo 5 empleando el mismo electrolito gel con NaCl (apartado 5.2, **Figura 5.29**).

Los resultados obtenidos en la Soldadura-2 (**Figura 7.5**) muestran valores de R_p más bajos, siendo aproximadamente un orden de magnitud menor que para el acero pasivo medido en la superficie exterior cuando se usa el electrolito gel con KClO_4 . Esta diferencia aumenta hasta aproximadamente dos órdenes de magnitud cuando se usa el electrolito gel con NaCl . También es evidente la disminución de la resistencia a corrosión en esta zona cuando se compara con los valores de R_p obtenidos para el acero inoxidable estudiado en el capítulo 5 (**Tabla 5.4**). Este comportamiento que se ha encontrado también en la bibliografía ^[7] podría ser el resultado de

transformaciones microestructurales u otros fenómenos potencialmente perjudiciales y bien conocidos, asociados al proceso de soldadura [14,15].

Además, se puede apreciar en la **Figura 7.5** que los valores de R_p obtenidos dentro del resquicio, son los más bajos determinados en la pieza. Esta baja R_p , comparable con la obtenida en otros aceros inoxidable soldados [7], podría ser consecuencia de los diferentes tipos de celdas de corrosión, como celdas de pH y concentración diferencial, que pueden aparecer fácilmente dentro del mismo [16]. La presencia previa de óxidos dentro del resquicio, debidos probablemente a los procesos de corrosión desarrollados, como los del proceso de soldadura, podrían ser responsables de una caída óhmica que justificaría el elevado valor de OCP en esta región (**Figura 7.4**).

En las **Figuras 7.6 y 7.7** se representan los diagramas de Bode obtenidos a partir de las medidas de EIS en distintas zonas de la pieza estudiada, empleando electrolitos gel con $KClO_4$ y con $NaCl$, respectivamente.

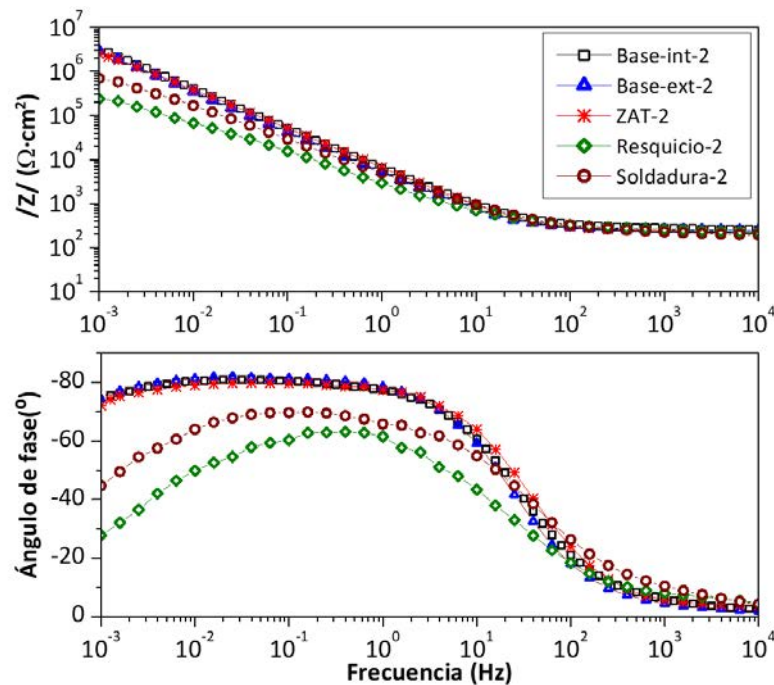


Figura 7.6. Espectros de EIS obtenidos en las diferentes regiones estudiadas de la pieza mostrada en la **Figura 3.4**, empleando el electrolito gel con 0,5% agar, 40% glicerol y 1% $KClO_4$.

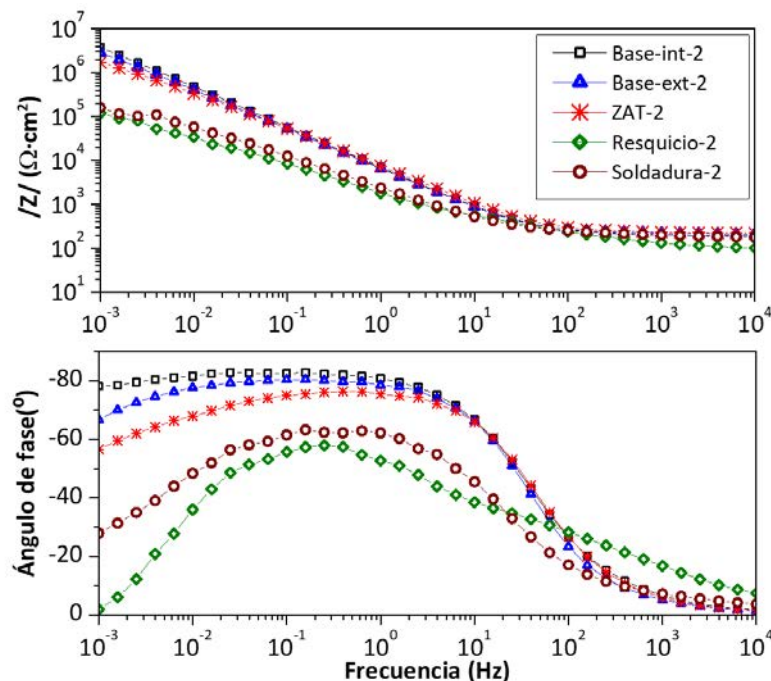


Figura 7.7. Espectros de EIS obtenidos en las diferentes regiones estudiadas de la pieza mostrada en la **Figura 3.4**, empleando el electrolito gel con 0,5% agar, 40% glicerol y 0,5% NaCl.

Para ajustar los espectros obtenidos sobre las diferentes zonas, excepto para las medidas realizadas dentro del Resquicio-2 y la Soldadura-2, se ha empleado un circuito equivalente con dos constantes de tiempo colocadas en cascada (**Figura 5.14**). En las zonas del Resquicio-2 y la Soldadura-2 se necesita una tercera constante de tiempo para simular correctamente los resultados experimentales (**Figura 5.32**), al igual que para las probetas oxidadas de acero inoxidable estudiadas en el capítulo 5 (apartado 5.2) y la Soldadura-1 de la pieza soldada en el laboratorio (apartado 7.1). Los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos de los ajustes se recogen en las **Tablas 7.3** y **7.4**.

Tabla 7.3. Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de las medidas de EIS realizadas sobre las diferentes zonas de la pieza mostrada en la **Figura 3.4**, empleando el electrolito gel con 0,5% de NaCl.

Zona estudiada	R_{1-a} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{1-a} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_{1-a}	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_2
Base-int-2	--	--	--	160	12	0,91	32	15	0,91
Base-ext-2	--	--	--	56	6	0,99	11	23	0,86
ZAT-2	--	--	--	91	9	0,95	3,5	19	0,80
Resquicio-2	368	28	0,69	2631	26	0,80	0,33	29	0,86
Soldadura-2	125	38	0,69	2986	55	0,76	0,13	36	0,86

Tabla 7.4. Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de las medidas de EIS llevadas a cabo sobre las diferentes zonas de la pieza mostrada en la **Figura 3.4**, empleando el electrolito gel con 1% de KClO_4 .

Zona estudiada	R_{1-a} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{1-a} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_{1-a}	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_2
Base-int-2	--	--	--	115	9	0,90	34	21	0,90
Base-ext-2	--	--	--	137	16	0,92	21	20	0,91
ZAT-2	--	--	--	47	5	0,90	17	25	0,88
Resquicio-2	226	28	0,68	4680	19	0,84	0,27	64	0,75
Soldadura-2	127	12	0,79	4128	23	0,82	1,5	14	0,74

De acuerdo a los resultados mostrados en las **Tablas 7.3 y 7.4**, los valores obtenidos para R_{1-a} y CPE_{1-a} y relacionados con las transformaciones redox de los óxidos formados en el resquicio y la soldadura son bastante similares, lo cual significa que los óxidos formados en ambas zonas presentan una interacción con el medio muy parecida. Este comportamiento sugiere que el estado de oxidación y la naturaleza química de los óxidos es muy semejante, lo cual es coherente por haberse formado sobre la misma pieza y como consecuencia del mismo proceso de soldadura.

Por otro lado, R_1 relacionada con el comportamiento eléctrico de los óxidos es considerablemente más alta en el Resquicio-2 y la Soldadura-2 también como consecuencia de las capas de óxidos que se forman durante la exposición de esas zonas a elevadas temperaturas, que ofrece mayor resistividad que la capa pasiva formada sobre la Base-int-2, la Base-ext-2 y la ZAT-2. Un comportamiento similar se ha observado en la probeta soldada estudiada en el apartado anterior (**Tabla 7.1**) y también en las probetas de acero inoxidable oxidadas del capítulo 5 (**Tabla 5.10**). Sin embargo, los valores de R_1 son mayores en el Resquicio-2 y en la Soldadura-2 que, en las probetas anteriores, mientras que los de CPE_1 son menores, luego esto podría estar relacionado con una capa de óxidos de mayor espesor.

Al comparar los datos de las **Tablas 7.3 y 7.4** con los resultados anteriores, se obtiene una buena concordancia entre los valores obtenidos de R_2 y los valores de R_p (**Figura 7.5**) para las mismas zonas de la pieza estudiada. Los valores obtenidos de R_2 confirman el peor comportamiento a corrosión para el Resquicio-2 y la Soldadura-2, al igual que sugieren las medidas de R_p (**Figura 7.5**). Además, puede descartarse una reactivación significativa e inmediata del ataque corrosivo en la ZAT-2 en el medio no corrosivo (electrolito con KClO_4). Sin embargo,

la pasividad parece ser menos estable con la presencia de pequeñas cantidades de cloruros en el medio, pues se puede observar un aumento en la velocidad de corrosión en esa zona al usar el electrolito gel con NaCl para realizar las medidas.

Por otro lado, al observar las **Tablas 7.3 y 7.4** se puede señalar que la presencia de óxidos de soldadura en la superficie conduce a valores más altos de CPE_2 , que algunos autores relacionan con el comportamiento de superficies heterogéneas ^[6,11]. Sin embargo, en la pieza procedente del tanque cisterna, estos valores son más bajos que en la otra probeta soldada en el laboratorio (apartado 7.1) y más cercanos a los obtenidos sobre las zonas sin óxidos (Base int-2, Base-ext-2). Este hecho puede justificarse porque la pieza del tanque cisterna es de origen industrial y las planchas soldadas tienen menor espesor, con lo cual, el proceso de soldadura llevado a cabo en la misma será más riguroso y menos agresivo que las anteriores.

Los resultados que se muestran en este apartado sugieren que los electrolitos gel con adiciones de NaCl parecen ser más idóneos para detectar regiones con mayor susceptibilidad a la corrosión que los geles con $KClO_4$. Aunque, por otro lado, los geles con $KClO_4$ permiten monitorizar superficies donde la contaminación con iones despasivantes deben evitarse por completo. Finalmente, la elección de usar NaCl o $KClO_4$ en los geles (o incluso la concentración de NaCl) siempre debería estar condicionada a la agresividad del entorno al que están o serán expuestos los componentes estudiados.

7.3. Muestras irradiadas y oxidadas a alta temperatura.

La influencia de la radiación γ y la oxidación a altas temperaturas en el comportamiento a corrosión de los aceros es un aspecto que resulta especialmente interesante. Tal y como se ha explicado en el capítulo 1, estos factores pueden ejercer ciertos efectos sobre los aceros que son importantes a tener en cuenta para la evaluación de diversos requisitos operacionales y de mantenimiento en las centrales nucleares. En el presente apartado se pretende obtener una comprensión más exacta sobre el efecto de diferentes temperaturas y tiempos de oxidación, así como diferentes dosis y tiempos de irradiación sobre el acero inoxidable 304 en forma de lámina (**Tabla 3.1**). El empleo del electrolito gel en este estudio ha facilitado la evaluación de muestras

no planas (**Figura 3.7**), a la vez que ha servido para validar su uso en diferentes aplicaciones de interés tecnológico.

7.3.1. Caracterización metalográfica del acero inoxidable.

En la **Figura 7.8** se pueden observar los resultados obtenidos mediante EBSD para el acero inoxidable 304 en forma de lámina cuya composición se recoge en la **Tabla 3.1**. El material tiene un tamaño promedio de grano de 17 μm .

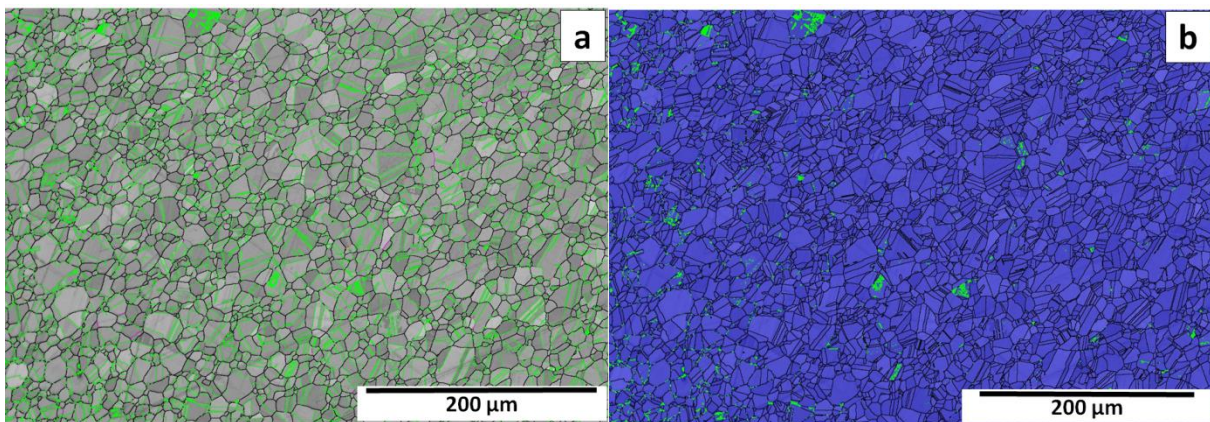


Figura 7.8. Resultados de EBSD del acero inoxidable inicial (**Tabla 3.1**, lámina): (a) Imagen microestructural; (b) Mapa de desorientaciones para los granos del acero inoxidable.

En la **Figura 7.8-a**, se observa en color negro los límites de grano de la austenita, los cuales representan aproximadamente el 62% de los límites de grano de la microestructura. Este tipo de límites de granos aleatorios, se caracterizan por tener una baja compartición de átomos entre los granos que los conforman (1 átomo cada 30). Esta baja periodicidad entre los límites de grano favorece la difusión de átomos a través del material. En algunos estudios se sugiere que una alta fracción de bajos límites de grano en la microestructura de un acero inoxidable podría mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras ^[17,18]

En la misma **Figura 7.8-a**, aparecen dibujadas de color verde las maclas típicas de la austenita y también denominadas límites CSL (Coincidence Site Lattice) o $\Sigma 3$, en los que se comparte entre dos granos un átomo de cada tres. Este es un alto nivel de intercambio de átomos, mucho más alto que el que existe entre los límites de grano aleatorios, el cual confiere al material un bajo coeficiente de difusión y una elevada resistencia al agrietamiento por

corrosión bajo tensión ^[19]. La cantidad de límites de grano que se ha medido como $\Sigma 3$ es aproximadamente el 37%.

Además, en la microestructura se puede encontrar otro tipo de retículo de sitios coincidentes (llamado $\Sigma 9$) en una cantidad de aproximadamente 1%, y otros tipos de límites de grano también existen en cantidades muy reducidas.

La técnica EBSD también ofrece información interesante sobre la textura de los metales. En la **Figura 7.8-b**, se muestra el mapa de desorientaciones obtenido de la lámina de acero inoxidable (**Tabla 3.1**). En el mismo, se observa mediante variación de colores, la orientación promedio de los cristales que conforman la microestructura del material estudiado. Como se puede apreciar en la **Figura 7.8-b**, la mayoría de las imágenes obtenidas son de color azul, lo que corresponde a valores bajos de desorientación cristalina y en verde se definen los puntos que no se han podido identificar. La textura del material puede estar relacionada con la deformación plástica que ha sufrido, ya que las dislocaciones causadas por la deformación plástica tienden a juntarse para reducir las tensiones, cambiando la orientación del grano ^[20]. El valor medio para la desorientación del acero inoxidable estudiado es de $0,4^\circ$. Este valor se ha relacionado con la deformación plástica empleando una curva de calibración correspondiente a aceros inoxidables austeníticos ^[21], con lo cual se obtiene un valor de deformación plástica de alrededor del 5%. Este resultado informa que el acero inoxidable estudiado, que se ha seleccionado debido a su bajo espesor, no es en realidad, un material muy deformado, por lo cual su comportamiento sería comparable con el de otras láminas de acero inoxidable más gruesas utilizadas actualmente en aplicaciones estructurales nucleares.

7.3.2. Caracterización química de las capas de óxidos formadas bajo la influencia de la radiación y la oxidación a alta temperatura.

Los estudios de Auger realizados en las muestras oxidadas ofrecen resultados sobre la composición y estructura de la capa de óxidos formada sobre el acero al someterse a los procesos de oxidación/irradiación. En la **Figura 7.9** se muestran dos ejemplos de los espectros obtenidos para dos de las superficies estudiadas.

Para la mayoría de las condiciones estudiadas, se pueden distinguir cuatro regiones diferentes según se penetra desde la superficie del óxido hacia el interior del material: una región externa de óxidos (marcada como I en el ejemplo de la **Figura 7.9-b**); una región de óxidos interna (marcada con II en la **Figura 7.9-b**); una región donde ha tenido lugar la difusión en la base metálica (marcada con III en la **Figura 7.9-b**) y el metal base, donde la concentración de los elementos permanece constante (marcada con IV en la **Figura 7.9-b**). El criterio utilizado para distinguir entre el final de la capa de óxidos y el comienzo de la capa de difusión es la disminución en la concentración de oxígeno desde el último máximo. El límite entre las capas de óxidos externa e interna viene dado por un cambio en la naturaleza de los metales.

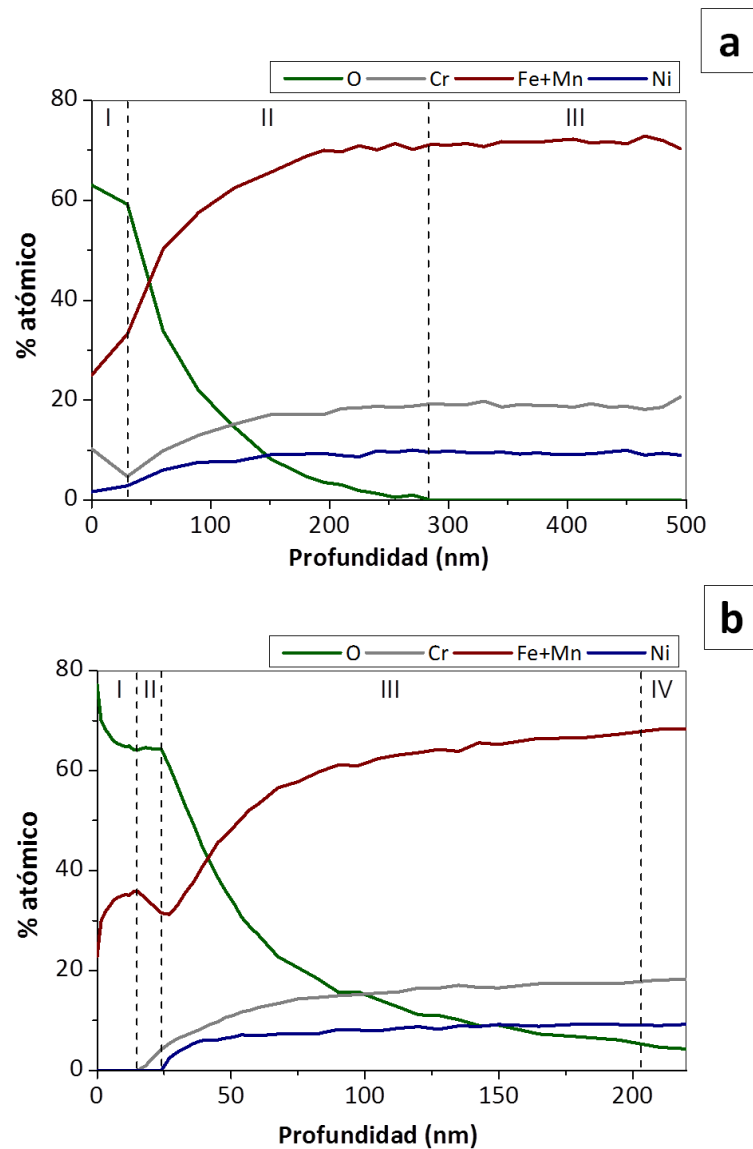


Figura 7.9. Ejemplos de los resultados obtenidos de los estudios de Auger llevados a cabo sobre las superficies oxidadas: (a) Superficie del acero 675h-35,4MGy; (b) Superficie del acero 1000h-4,7MGy.

El único caso donde se ha detectado una estructura diferente es para el material que se expone a la mayor dosis de radiación, 675h-35,4MGy (**Figura 7.9-a**), pues para las medidas llevadas a cabo en esta superficie, no se puede distinguir la estructura doble en la capa de óxidos. Los resultados más relevantes obtenidos de las medidas de Auger se resumen en la **Tabla 7.5**.

Tabla 7.5. Resultados sobre las capas de óxido formadas bajo las diferentes condiciones estudiadas a partir de los análisis de Auger.

Material	Espesor óxidos (nm)		Composición elemental óxidos		Espesor capa difusión (nm)
	Capa externa	Capa interna	Capa externa	Capa interna	
300h-0Gy	12	8	O>Fe/Mn	O>Fe/Mn>Cr>Ni	80
675h-0Gy	12	9	O>Fe/Mn	O>Fe/Mn>Cr	100
1000h-0Gy	13	9	O>Fe/Mn	O>Fe/Mn>Cr	135
300h-1,4MGy	12	8	O>Fe/Mn	O>Fe/Mn>Cr>Ni	80
675h-35,4MGy	25-60		O>Fe/Mn>Cr>Ni		250-400
1000h-4,7MGy	17	8	O>Fe/Mn	>Fe/Mn>Cr	175

Los análisis llevados a cabo en diferentes regiones del mismo material arrojan resultados muy similares para todas las superficies oxidadas/irradiadas de los aceros condiciones estudiadas, excepto para el 675h-35,4MGy, que es el material más irradiado y ofrece una mayor variabilidad (**Tabla 7.5**).

Para todos los materiales oxidados, excepto para el expuesto a la dosis de radiación más alta, la capa externa está formada por O y Fe y/o Mn. Estos dos últimos elementos no se pueden distinguir mediante esta técnica. El alto contenido en Mn del acero inoxidable inicial (lámina, **Tabla 3.1**) y la gran facilidad del Mn para oxidarse a altas temperaturas ^[22,23], hacen previsible la presencia de este elemento en la capa de óxidos. Por otro lado, la capa interna de óxidos comprende además cromo, lo que sugiere que su naturaleza es más protectora.

Para los aceros expuestos al tiempo más corto (300h-0Gy y 300h-1,4MGy), también se puede detectar algo de Ni en pequeñas cantidades en la capa de óxidos interna, aunque existe la posibilidad de que el Ni permanezca como partículas de metal en el óxido tal y como se ha informado anteriormente para otros aceros oxidados ^[24]. Al comparar los resultados de 300h-0Gy con los de 300-1,4MGy o los resultados de 1000h-0Gy con los de 1000h-4,7MGy (**Tabla 7.5**),

se puede comprobar que la radiación γ moderada no afecta la estructura o al espesor de los óxidos formados en la superficie del acero inoxidable.

Para todas las medidas llevadas a cabo sobre la superficie del acero 675h-35,4MGy aparece Cr y una cantidad muy reducida de Ni cerca de la superficie del óxido. Además, al comparar el espesor de los óxidos de este acero con el crecimiento de los óxidos en el 675h-0Gy o en el acero 1000-4,7MGy, el resultado es bastante más alto, lo cual sugiere que la radiación favorece el crecimiento de los óxidos.

Los resultados recogidos en la **Tabla 7.5** también muestran que el aumento de la dosis de radiación γ produce un aumento del espesor de la región de difusión. El efecto no es detectable para la dosis de 1,4 MGy, pero puede verse para dosis más altas. Estos resultados sugieren que, durante la oxidación en el aire a alta temperatura, el proceso de difusión puede estar favorecido por la presencia de radiación γ , siendo la difusión de oxígeno a través del metal base el proceso más sensible a la radiación. La radiación γ , en las condiciones estudiadas, también podría haber inducido fotoefectos, creando huecos de electrones en la estructura electrónica de los óxidos ^[25], afectando a la difusión de iones cargados implicados en el crecimiento de la capa de óxidos. Los resultados de la **Tabla 7.5** muestran que altas dosis de radiación parecen aumentar la probabilidad de interacción entre la radiación γ y la capa de óxidos.

Para lograr una mejor comprensión sobre la capa de óxidos formada en la superficie del acero inoxidable AISI 304 bajo las diferentes condiciones de oxidación/irradiación, así como su influencia sobre el comportamiento a corrosión del material, se han realizado estudios de XPS. Esta técnica permite diferenciar la contribución entre los óxidos de Fe y de Mn, además de analizar el estado de oxidación de los iones.

Para analizar los resultados obtenidos mediante XPS de las superficies estudiadas, se han deconvolucionado los picos correspondientes al Fe, Mn y O siguiendo el mismo criterio descrito en el capítulo 6. Los picos encontrados para la ionización de Fe 2p_{3/2} se han identificado como: óxidos de Fe(II), situado a $709,5 \pm 0,2$ eV; óxidos de Fe(III), ubicado a $711,4 \pm 0,2$ eV; y sus satélites, situados a $715,0 \pm 0,2$ eV y $718 \pm 0,2$ eV, respectivamente ^[26,28]. En ninguna de las superficies estudiadas por XPS se ha identificado Fe(0) metálico, lo cual sugiere que la superficie se ha

cubierto por una capa de óxidos, considerablemente gruesa, durante los procesos de oxidación e irradiación.

El Mn se ha dividido también en cuatro picos correspondientes a: óxidos Mn(II) y Mn(IV) posicionados a $640,7 \pm 0,2$ eV y $642,5 \pm 0,2$ eV respectivamente, y sus satélites se han situado a $645 \pm 0,2$ eV y $647 \pm 0,2$ eV [28,29]. De la misma forma, el pico de oxígeno se ha deconvolucionado en tres componentes: el pico relacionado con los óxidos se ha situado a $530,0 \pm 0,2$ eV; el correspondiente a los hidróxidos se ha ubicado a $531,7 \pm 0,2$ eV; y el tercero relacionado con el agua adsorbida [30], se ha centrado en $533,0 \pm 0,2$ eV.

En la **Figura 7.10** se representan las relaciones calculadas a partir de las deconvoluciones de los espectros obtenidos por XPS, siguiendo el mismo criterio en cuanto a las energías de enlace descritas en el capítulo 5 (apartado 5.1.1).

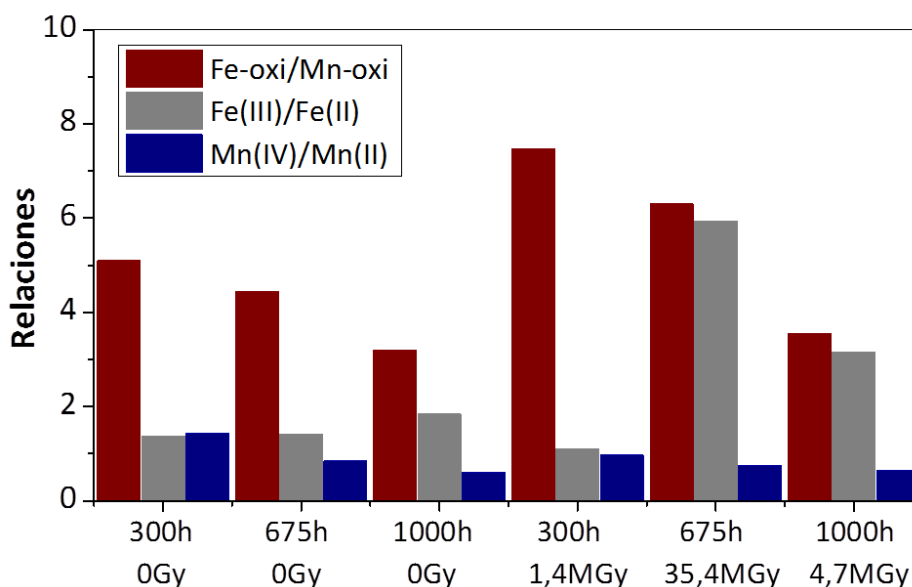


Figura 7.10. Información sobre relaciones entre los cationes detectados por XPS en la superficie de las muestras oxidadas y/o irradiadas.

Los resultados expuestos en la **Figura 7.10** demuestran la presencia de óxidos de Mn. Además, al comparar la relación Fe-oxi/Mn-oxi con la relación Fe/Mn en el material base, considerando los datos en la **Tabla 3.1** (lámina), se puede concluir que los óxidos formados son bastante ricos en Mn, al menos en la región exterior. Estos resultados confirman la tendencia ya conocida del Mn de oxidarse preferentemente durante la exposición a altas temperaturas [22,23].

La deconvolución del pico de Mn informa que este elemento se encuentra en la capa de óxidos como Mn(II) y Mn(IV), lo cual sugiere que existe una cantidad significativa de MnO₂ en los óxidos formados en la superficie del acero inoxidable durante la exposición a altas temperaturas. Sin embargo, es probable que el Mn(II) se encuentre como óxidos mixtos de Cr-Mn con estructura de magnetita, pues esta espinela se ha detectado también previamente en óxidos formados sobre el acero inoxidable expuesto a altas temperaturas [31,32]. La presencia de espinelas Cr-Mn se puede entender fácilmente teniendo en cuenta que termodinámicamente su formación es más favorable que la del óxido binario [33]. Algunos autores sugieren que los óxidos de Mn son perjudiciales para el comportamiento a corrosión cuando se encuentran en capas pasivas de aceros inoxidables en soluciones acuosas [8,34]. Aunque también se ha demostrado que, debido a su baja volatilidad, la espinela de Cr-Mn puede tener cierto efecto protector y disminuir la velocidad de corrosión a altas temperaturas (650 °C) [33].

Por otro lado, el Fe aparece como Fe(III) y Fe(II) en la capa de óxidos (**Figura 7.10**). Ambos iones de hierro se encuentran en cantidades relativamente similares en los óxidos formados al aire a 325 °C, después de 300 h. Cuando la exposición a altas temperaturas se prolonga, la relación Fe(III)/Fe(II) aumenta, especialmente si la exposición ocurre bajo irradiación. En el acero altamente irradiado (675h-35.4MGy), la cantidad relativa de Fe(III) es mucho más alta que la encontrada para las otras condiciones de exposición estudiadas, lo cual es coherente con un mayor nivel de oxidación para la superficie en esas condiciones.

7.3.3. Comportamiento electroquímico de las probetas irradiadas y oxidadas.

Los valores de *OCP* determinados para los aceros inoxidables estudiados en electrolitos con 0,5% de NaCl y con 1% de KClO₄ se muestran en la **Figura 7.11**. Al igual que en aplicaciones anteriores (**Figuras 7.1 y 7.4**), en todas las condiciones estudiadas los valores de *OCP* en presencia de iones despasivantes (Cl⁻) son siempre algo más bajos que en presencia de KClO₄, lo cual se justifica por ser este último un medio menos agresivo. Los valores de *OCP* para el material inicial (lámina, **Tabla 3.1**) son altos y típicos de los aceros inoxidables pasivos, mientras que los *OCP* para los materiales expuestos a alta temperatura (tanto irradiados como no irradiados) son claramente más bajos, incluso menores que los medidos en el acero inoxidable en forma de

chapa **Tabla 3.1** después de ser oxidado a alta temperatura (**Tabla 5.8**), lo cual sugiere un cierto riesgo de actividad. Sin embargo, la radiación y la exposición a altas temperaturas de forma simultánea, no parecen tener un efecto significativo en los valores de *OCP* registrados.

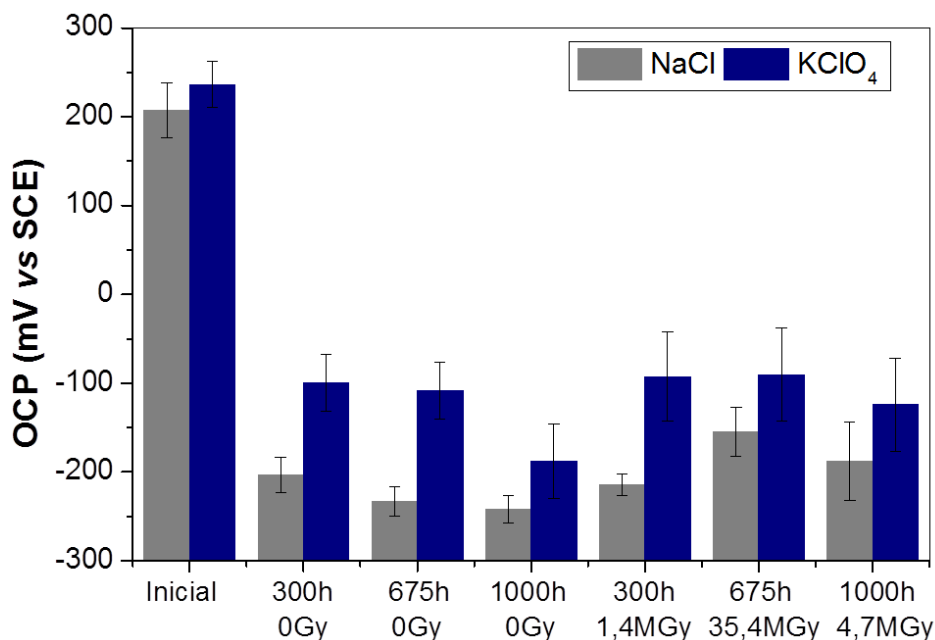


Figura 7.11. Valores de *OCP* determinados para el acero estudiado bajo las diferentes condiciones de estudio en medios con NaCl y KClO₄.

En las **Figuras 7.12** y **7.13**, se representan ejemplos de los espectros de EIS obtenidos para algunas de las condiciones de oxidación y/o irradiación estudiadas en medios con KClO₄ y NaCl, respectivamente. Para simular adecuadamente los resultados experimentales se ha empleado el circuito equivalente que se muestra en el capítulo 5 (**Figura 5.32**). Al igual que para los estudios anteriores, donde las superficies se encontraban cubiertas por una capa de óxidos (apartados 5.2.2, 7.1 y 7.2), el circuito está compuesto por tres constantes de tiempo colocadas en cascada, a las cuales se les atribuye un significado físico muy similar al de los apartados previos. CPE_{1-a} y R_{1-a} , están relacionadas con el proceso redox que tiene lugar por la reacción de los óxidos con el medio ^[5]. CPE_1 y R_1 , determinadas a medias frecuencias, representa la resistencia eléctrica y el comportamiento capacitivo de la capa de óxidos formada por los distintos tratamientos ^[6], mientras que la constante de tiempo a bajas frecuencias (CPE_2 y R_2) es la que controla la velocidad de corrosión. CPE_2 se identifica frecuentemente con la capacidad de la doble capa y R_2 con la resistencia a la transferencia de carga ^[8,9].

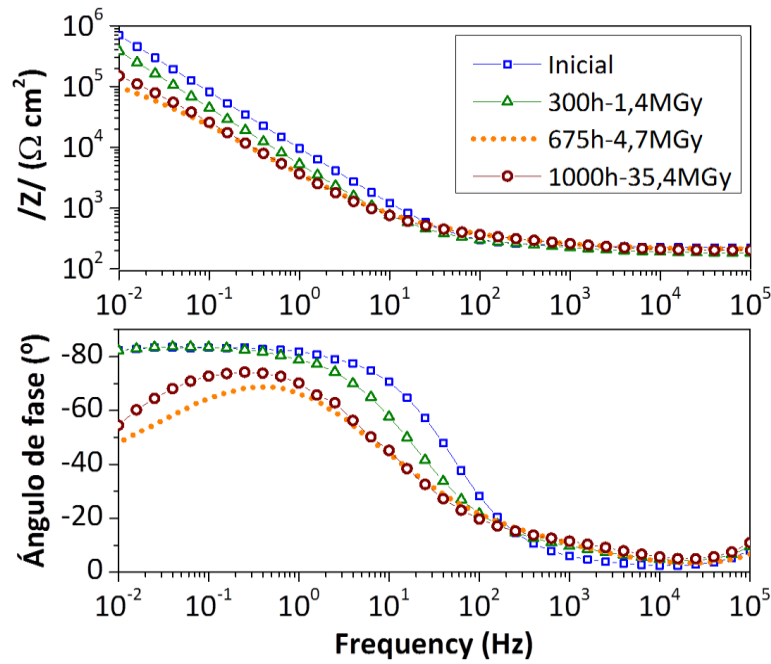


Figura 7.12. Ejemplo de los espectros de EIS obtenidos sobre el acero inoxidable para las diferentes condiciones de oxidación/irradiación estudiadas empleando el electrolito gel con 1% KClO_4 .

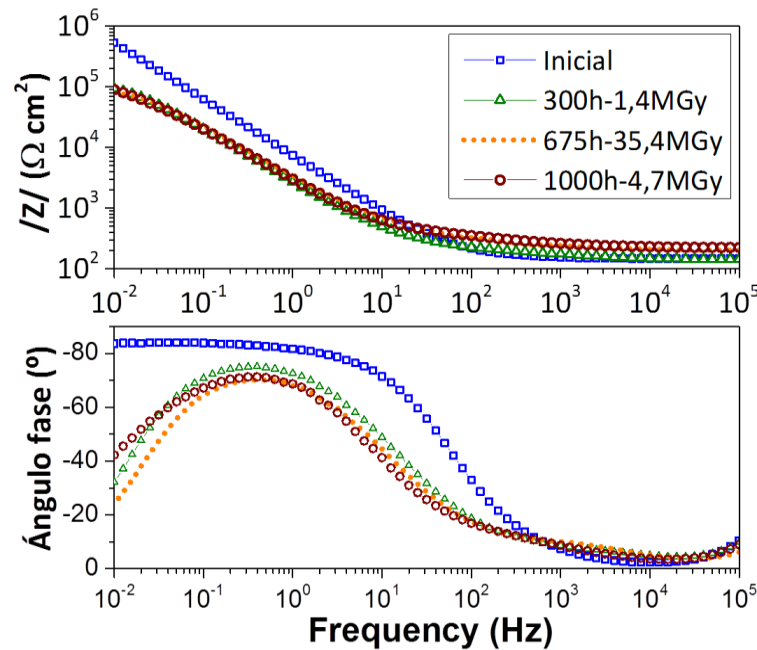


Figura 7.13. Ejemplo de los espectros de EIS obtenidos sobre el acero inoxidable para las diferentes condiciones de oxidación/irradiación estudiadas empleando el electrolito gel con 0,5% NaCl .

Sin embargo, para simular los espectros del material inicial, solo se requiere un circuito equivalente con dos constantes de tiempo colocadas en cascada, igual que el de la **Figura 5.14**. Este hecho puede entenderse teniendo en cuenta que la capa pasiva formada sobre el acero, sin la influencia de la radiación y las altas temperaturas, está formada por óxidos de gran estabilidad

química, lo cual implica una resistencia eléctrica y una capacitancia indetectable en las condiciones estudiadas. Los valores obtenidos de los parámetros electroquímicos a partir de la simulación de los espectros experimentales de EIS empleando el electrolito con 1% KClO₄ se resumen en la **Tabla 7.6**, y los obtenidos en electrolitos con 0,5% de NaCl se incluyen en la **Tabla 7.7**.

Tabla 7.6. Parámetros obtenidos de los ajustes de las medidas de EIS para las condiciones de oxidación/irradiación estudiadas empleando el electrolito gel con 1% KClO₄.

Parámetros	Inicial	300h -0G	675h -0G	1000h -0G	300h -1,4MG	675h -35,4MGy	1000h -4,8MGy
R_{1-a} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	--	95 ± 15	110 ± 10	126 ± 29	92 ± 13	324 ± 46	185 ± 60
CPE_{1-a} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	--	4 ± 0,2	12 ± 5	8 ± 1	5 ± 1	44 ± 4	12 ± 6
n_{1-a}	--	0,87 ± 0,02	0,76 ± 0,04	0,82 ± 0,02	0,86 ± 0,08	0,68 ± 0,01	0,75 ± 0,04
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	227 ± 40	805 ± 277	1008 ± 353	1078 ± 449	875 ± 368	2007 ± 239	1700 ± 805
CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	10 ± 7	12 ± 1	24 ± 7	24 ± 5	24 ± 8	12 ± 1	21 ± 3
n_1	0,93 ± 0,08	0,93 ± 0,01	0,93 ± 0,02	0,89 ± 0,03	0,92 ± 0,05	0,98 ± 0,01	0,88 ± 0,04
R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	74 ± 10	6 ± 3	0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1	1,1 ± 0,8	0,30 ± 0,01	0,47 ± 0,09
CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	11 ± 4	9 ± 1	12 ± 5	17 ± 1	17 ± 7	11 ± 1	16 ± 5
n_2	0,91 ± 0,06	0,90 ± 0,01	0,88 ± 0,03	0,87 ± 0,03	0,90 ± 0,05	0,99 ± 0,01	0,88 ± 0,04

Tabla 7.7. Parámetros obtenidos de los ajustes de las medidas de EIS para las condiciones de oxidación y/o irradiación estudiadas empleando el electrolito gel con 0,5% NaCl.

Parámetros	Inicial	300h -0G	675h -0G	1000h -0G	300h -1,4MG	675h -35,4MGy	1000h -4,8MGy
R_{1-a} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	--	26 ± 10	83 ± 7	125 ± 23	71 ± 7	221 ± 73	125 ± 4
CPE_{1-a} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	--	4 ± 2	11 ± 2	10 ± 4	7 ± 5	35,0 ± 0,7	10,2 ± 0,4
n_{1-a}	--	0,91 ± 0,02	0,81 ± 0,02	0,83 ± 0,06	0,84 ± 0,02	0,70 ± 0,04	0,83 ± 0,06
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	131 ± 67	228 ± 37	775 ± 146	841 ± 112	532 ± 83	1233 ± 303	945 ± 106
CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	11 ± 2	26 ± 3	35 ± 3	30 ± 5	27 ± 5	19 ± 3	30 ± 5
n_1	0,93 ± 0,01	0,88 ± 0,02	0,92 ± 0,01	0,90 ± 0,02	0,91 ± 0,01	0,95 ± 0,02	0,90 ± 0,02
R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	50 ± 31	0,30 ± 0,04	0,11 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,17 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,09 ± 0,01
CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	11 ± 3	15 ± 1	22 ± 3	24 ± 6	24 ± 5	16 ± 2	24 ± 4
n_2	0,92 ± 0,01	0,91 ± 0,02	0,89 ± 0,02	0,89 ± 0,01	0,86 ± 0,04	0,94 ± 0,01	0,84 ± 0,01

En las **Tablas 7.6 y 7.7** se puede apreciar que los valores R_{1-a} y R_1 , relacionados con la capa de óxidos formada a alta temperatura, tienden a aumentar al incrementarse el tiempo de exposición a altas temperaturas. Esta tendencia es especialmente clara para R_1 , lo cual refleja un ligero engrosamiento de la capa de óxidos formada sobre la superficie del acero inoxidable. Este comportamiento también debería venir acompañado por una disminución en la CPE_1 al aumentar el tiempo de exposición debido al crecimiento de los óxidos, pero la dispersión experimental no permite observar siempre con claridad esta tendencia. Además, es necesario tener en cuenta que el aumento del espesor de la capa de óxidos con el tiempo de exposición es muy pequeño, especialmente en ausencia de radiación (**Tabla 7.5**), con lo cual tampoco se deben esperar grandes diferencias en los parámetros electroquímicos. Sin embargo, un incremento de la CPE_1 con el aumento de la dosis de radiación, que es cuando se produce el engrosamiento más significativo de la capa de óxidos (**Tabla 7.5**), se puede deducir al igual que ocurre en las anteriores superficies oxidadas (**Tablas 5.10, 7.1, 7.3 y 7.4**). El aumento de R_{1-a} con el aumento del tiempo de exposición y la dosis de radiación para los materiales irradiados podría estar relacionado con las diferencias químicas existentes en la región más externa de la capa de óxidos detectada por XPS (**Figura 7.10**). El aumento de la relación Fe(III)/Fe(II) con el tiempo de exposición sugiere que los cationes de hierro se oxidan más durante la exposición al electrolito

(durante la realización de las medidas electroquímicas). Sin embargo, el proceso de oxidación se ve menos favorecido en las superficies donde ya predomina el estado de oxidación más alto (mayor tiempo de exposición previo a altas temperaturas y mayor dosis de radiación). Esta teoría justifica la identificación de la constante de tiempo adicional a altas frecuencias con una transformación redox de los óxidos durante el proceso electroquímico (**Figura 7.12**). La CPE_{1-a} en este caso muestra la misma tendencia que R_{1-a} .

Con respecto a la influencia de la exposición a la radiación γ durante el crecimiento de los óxidos a alta temperatura, se puede apreciar que los valores de R_{1-a} y R_1 (**Tablas 7.6 y 7.7**) para los materiales expuestos a la dosis de radiación más elevada (675h-35,4MGy) son claramente más altos que los obtenidos para los aceros inoxidable no irradiados después de un tiempo de exposición similar a alta temperatura. Además, los valores de CPE_{1-a} también son más elevados, pero en el caso de CPE_1 no se cumple. El bajo valor de CPE_1 puede relacionarse fácilmente con el mayor espesor de la capa de óxidos detectada para el acero inoxidable 675h-35,4MGy (**Tabla 7.5**) explicada en el párrafo anterior y con los cambios en la composición observada por XPS (**Figura 7.10**).

Por otro lado, R_2 es el parámetro más determinante para predecir el comportamiento a corrosión ^[7,8]. En las **Tablas 7.6 y 7.7** se observa que el acero inicial presenta un valor más alto que el resto de las superficies oxidadas/irradiadas, lo cual indica que la exposición a altas temperaturas tiene un efecto negativo en el comportamiento a corrosión del acero inoxidable debido al crecimiento de óxidos en su superficie. Esta conclusión es coherente con la sugerida por los valores de OCP en la **Figura 7.11**. Además, puede apreciarse que R_2 muestra una cierta tendencia a disminuir a medida que aumenta el tiempo de exposición a alta temperatura utilizando ambos electrolitos, lo cual también sugiere una disminución de la resistencia a la corrosión de las superficies. Los valores obtenidos de R_2 para las medidas en un medio con cloruros (**Tabla 7.7**) son inferiores a los obtenidos con electrolitos sin cloruros (con 1% $KClO_4$, **Tabla 7.6**), confirmando una vez más que la presencia de estos iones despasivantes (Cl^-) tiene un efecto negativo, aunque pequeño, sobre el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable oxidado/irradiado en las diferentes condiciones.

Al comparar los valores de R_{1-a} y R_1 con los obtenidos en las probetas oxidadas del capítulo 5 (apartado 5.2.2, **Tabla 5.10**), se puede observar que estos son mucho mayores para las probetas oxidadas, lo cual sugiere que la capa de óxidos formada sobre la chapa de acero inoxidable (**Tabla 3.1**) ofrece mayor resistencia a las reacciones de oxidación/reducción en el medio y además que es más gruesa que la que se ha formado sobre el acero en forma de lámina (**Tabla 3.1**) bajo la influencia de la temperatura y la radiación γ . Por otro lado, las diferencias en el bajo valor de R_2 entre ambos materiales (chapa, **Tabla 5.10** y lámina, **Tabla 3.1**) indican que la capa de óxidos formada sobre la chapa, además de ser más gruesa es más protectora frente a la corrosión con respecto a la capa de óxidos formada en el acero en forma de lámina oxidado/irradiado.

A partir de estos resultados se ha determinado que la influencia que ejerce la radiación γ en el desarrollo del proceso de oxidación a altas temperaturas se define en los resultados de EIS obtenidos a frecuencias medias y altas, lo cuales están más relacionados con las características de los óxidos formados durante el proceso sobre el material. Sin embargo, en cualquiera de los casos (si se asume un mecanismo general de corrosión), los valores obtenidos de R_2 pueden estar relacionados con un proceso activo de corrosión, pero a una velocidad baja, lo cual no resulta peligroso.

Con el objetivo de verificar el efecto de las posibles polarizaciones sobre la velocidad de corrosión de las superficies oxidadas/irradiadas durante su desempeño en servicio, se llevaron a cabo curvas de polarización anódica cíclicas. Estos resultados podrían ofrecer, además, información sobre la influencia de los óxidos formados en la superficie del acero inoxidable, en la resistencia a la corrosión localizada de las superficies estudiadas. Para ello, se ha empleado el electrolito gel con cloruros que implica el medio más agresivo y peligroso. En la **Figura 7.14**, se incluyen ejemplos de las curvas de polarización obtenidas en algunas de las superficies estudiadas.

Como se puede observar en la **Figura 7.13-a**, las muestras que no han sido expuestas previamente a altas temperaturas (material inicial) muestran comportamientos típicos de sistemas pasivos estables frente a la polarización anódica, con una zona pasiva estable y bien

definida. Sin embargo, las curvas de polarización correspondientes a todos los aceros inoxidables expuestos a alta temperatura **Figura 7.13-b** tienen la forma característica de sistemas activos.

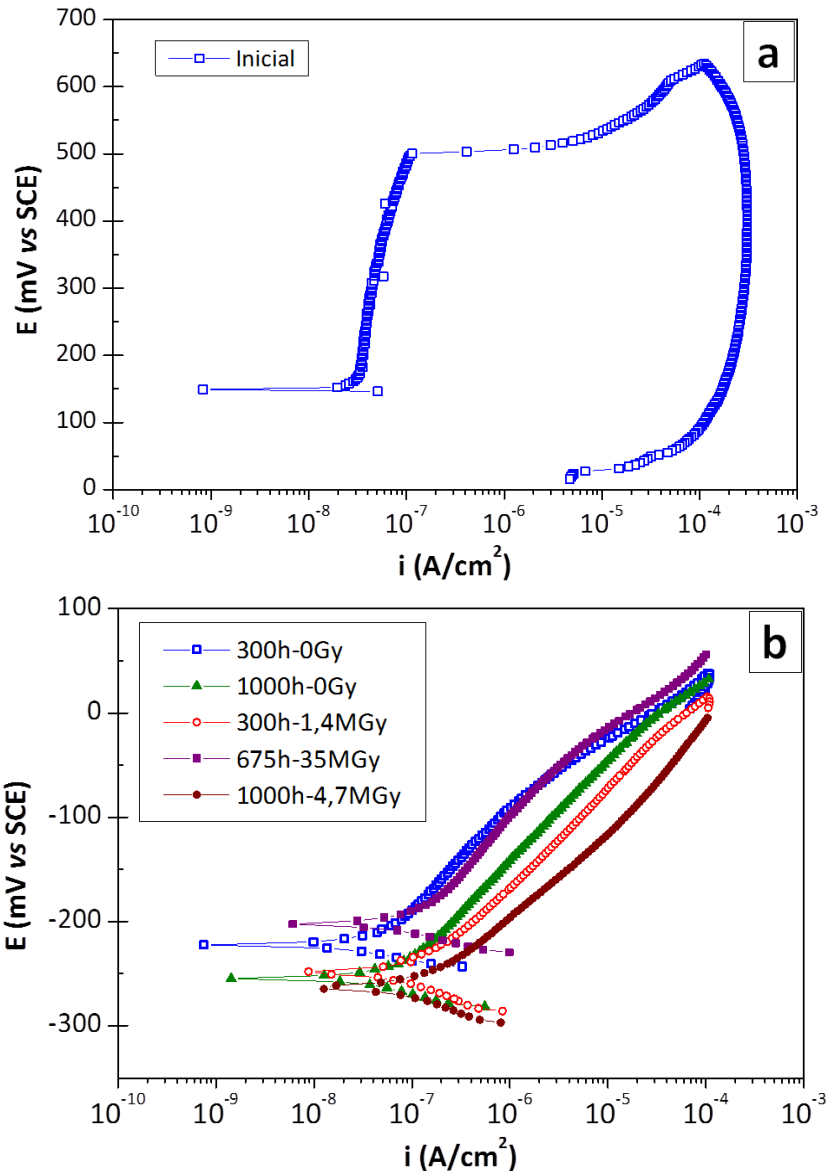


Figura 7.14. Ejemplos de las curvas de polarización obtenidas sobre el acero inoxidable para las condiciones de oxidación/irradiación estudiadas empleando el electrolito gel con NaCl.

En la **Figura 7.15** se recogen los valores de i_{corr} y β_a obtenidos de las curvas de polarización. Los resultados confirman que la formación de óxidos a alta temperatura en la superficie del acero inoxidable es levemente perjudicial para su comportamiento a corrosión. Aunque la i_{corr} aumenta con el tiempo de exposición, no se han obtenido resultados concluyentes que permitan predecir que la irradiación simultánea a la oxidación a alta temperatura puede tener algún efecto sobre las características protectoras, que posteriormente tendrán estos óxidos frente a la corrosión

acuosa a temperatura ambiente. Estos resultados son coherentes con el efecto mostrado anteriormente sobre R_3 (**Tabla 7.7**). De todos modos, si se considera un ataque de forma generalizada, la i_{corr} máxima observada en este estudio (acero 1000h-0Gy) implicaría según la ecuación de Faraday ³⁵, pérdidas de espesor del metal de aproximadamente 1 nm/año.

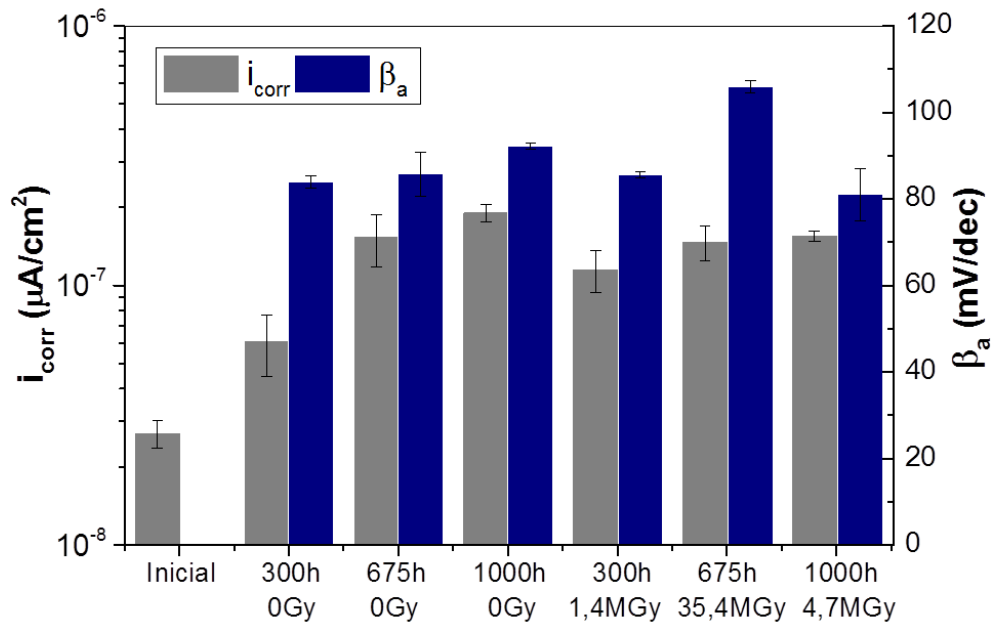


Figura 7.15. Valores de i_{corr} obtenidos de los análisis de las curvas de polarización empleando el electrolito gel con 0,5% NaCl.

Por otro lado, los valores de β_a también determinados a partir de las curvas de polarización, excepto para el material inicial (sin oxidar), donde el mecanismo de corrosión está totalmente controlado por pasivación, tampoco manifiestan una influencia de la radiación simultánea a la oxidación bajo polarizaciones anódicas. Todos los sistemas oxidados muestran valores bastante similares para β_a , excepto el expuesto a la dosis más alta. Aunque la diferencia no es muy significativa, el valor más alto de β_a indica que la semirreacción anódica se encuentra un poco más obstaculizada en este material. Esto puede estar relacionado con los cambios en el espesor y la composición detectados en los óxidos por Auger (**Tabla 7.5**), debidos a la radiación γ y que los resultados de EIS a altas y medias frecuencias también confirman (**Tablas 7.6 y 7.7**). De todos modos, la influencia de esta pequeña obstaculización del proceso anódico en la velocidad de corrosión generalizada, es insignificante, tal y como demuestran los resultados de i_{corr} en la **Figura 7.15**.

A partir de este estudio se puede decir que, aunque no se ha podido predecir un efecto claro de la radiación γ sobre el comportamiento a corrosión del acero inoxidable estudiado, se han determinado pequeñas posibles modificaciones sobre las capas de óxidos formadas bajo su efecto.

7.4. Conclusiones parciales.

✓ Los electrolitos gel optimizados son adecuados para determinar con elevada sensibilidad el comportamiento a corrosión de superficies complejas e identificar el efecto de diferentes variables tales como: defectos superficiales, soldaduras y resquicios.

✓ El electrolito gel optimizado en el capítulo 5, con un 40% de glicerol, ha permitido estudiar el comportamiento electroquímico en el interior de un resquicio muy complejo, sin riesgos de escape y problemas de montaje.

✓ Los electrolitos gel formulados con NaCl presentan mayor sensibilidad para determinar las diferencias entre zonas con previsible y desigual resistencia a corrosión, incluso mediante técnicas de monitorización (no destructivas).

✓ Altas dosis de radiación γ durante la exposición a altas temperaturas parecen favorecer el crecimiento de capas de óxidos más gruesas y más irregulares. La presencia de radiación γ durante la oxidación del acero inoxidable a 350 °C parece favorecer el proceso de difusión. Además, favorecen la formación de óxidos de Fe con respecto a los óxidos de Mn en su capa más externa, siendo más notable mientras mayor dosis de radiación.

✓ La formación de óxidos a alta temperatura disminuye claramente la resistencia a corrosión del material, la cual aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de exposición. Sin embargo, las velocidades de corrosión determinadas para las superficies estudiadas en ausencia de polarizaciones se consideran bajas y sin riesgos, si el ataque procede de manera uniforme.

✓ La radiación γ simultánea durante la exposición a alta temperatura (en los rangos considerados en este trabajo) no parece afectar al posterior comportamiento frente a la corrosión acuosa de los aceros inoxidables oxidados.

7.5. Bibliografía.

- [1] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363-372.
- [2] Y. A. Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, R.M. Souto, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic media containing chloride ions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4614-4627.
- [3] C. Garcia, F. Martin, P. Tiedra, Y. Blanco, M. Lopez, Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1184-1194.
- [4] W. Tsai, M. Chen, Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution, *Corros. Sci.* 42 (2000) 545-559.
- [5] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Long-term behaviour of aisi 304l passive layer in chloride containing medium, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1881-1890.
- [6] H. Luo, C.F. Dong, X.G. Li, K. Xiao, The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride, *Electrochim. Acta* 64 (2012) 212-220.
- [7] Z. Brytan, J. Niagaj, Ł. Reiman, Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441, *Appl. Surf. Sci.* 338 (2016) 160-168.
- [8] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 785-792.
- [9] H. Luo, X. Li, C. Dong, Y. Hou, K. Xiao, X. Cheng, Electrochemical behaviour and surface analytical of welded stainless steel in the room temperature simulated PWR water, *ISIJ International* 52 (2012) 2266-2272.
- [10] J. Kangazian, M. Shamanian, A. Ashrafi, Dissimilar welding between SAF 2507 stainless steel and Incoloy 825 Ni-based alloy: The role of microstructure on corrosion behavior of the weld metals, *J. Manufact. Process.* 29 (2017) 376-388.
- [11] U. Rammelt, G. Reinhard, On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1045-1049.

- [12] A. Kocijana, D. Kek, M. Jenkoa, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corros. Sci.* 53 (2011) 776-783.
- [13] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, EIS and XPS study of surface modification of 205LVM stainless steel after passivation, *Corros. Sci.* 30 (1999) 275-289.
- [14] T. Amaro, L. Albergaria, E. Otoni, R. Pinto, V. Bawden, N. Guedes, Stress corrosion cracking behaviour of dissimilar welding of AISI 310S austenitic stainless steel to 2304 duplex stainless steel, *Metals* 8 (2018) 195.
- [15] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, M.A. Martínez, Corrosion performance of welded stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Constr. Building Mater.* 21 (2007) 1267-1276.
- [16] J.W. Oldfield, W.H. Sutton, Crevice corrosion of stainless steels: I. A mathematical model. *Corros. Eng. Sci. Techn.* 13 (1978) 13-22.
- [17] J. Qi, B. Huang, Z. Wang, H. Ding, J. Xi, W. Fu, Dependence of corrosion resistance on grain boundary characteristics in high nitrogen CrMn austenitic stainless steel, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1621-1628.
- [18] Y. Guo, E.H. Han, J. Wang, Effects of forging and heat treatments on the microstructure and oxidation behavior of 316LN stainless steel in high temperature water, *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 403-412.
- [19] M. Qian, J.C. Lippold, The effect of annealing twin-generated special grain boundaries on HAZ liquation cracking of nickel-base super alloys, *Acta Mater.* 51 (2003) 3351-3361.
- [20] L.N. Brewer, D.P. Field, C.C. Merriman, Mapping and assessing plastic deformation using EBSD. In: A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams (eds), *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 2nd Edition, Springer US, 2009. Ch. 18, p. 251-262
- [21] A. Sáez, Comportamiento de aleaciones austeníticas en condiciones de un reactor nuclear avanzado refrigerado por agua supercrítica, Doctoral Thesis. University Rey Juan Carlos, Madrid, Spain (2014). Ch. 6, p. 229-241.
- [22] A. Bautista, C. Moral, G. Blanco, F. Velasco, Mechanical and oxidation properties of high density sintered duplex stainless steels obtained from mix of water and gas atomized powders, *Powder Metall.* 49 (2006) 265-273.
- [23] S. Swaminathana, N.G. Krishnaa, D.-I. Kimb, Characteristics of oxide scale formed on Cu-bearing austenitic stainless steel during early stages of high temperature oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 29-39.

- [24] A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar, Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1343-1354.
- [25] D.W. Shoesmith, F. King, The effects of gamma radiation on the corrosion of candidate materials for the fabrication of nuclear waste packages, AECL-11999 (1999) p. 1-51.
- [26] A. Galtayries, R. Warocquier, M.D. Nagel, P. Marcus, Fibronectin adsorption on Fe–Cr alloy studied by XPS, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 186-190.
- [27] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel: Gravimetric and electrochemical results, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2371-2378.
- [28] V. Di Castro, S. Ciampi, XPS study of the growth and reactivity of Fe/MnO thin films, *Surf. Sci.* 331-339 (1995) 294-299.
- [29] M.C. Biesinger, B. P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717-2730.
- [30] W. Lv, C Pan, W. Su, Z.Y. Wang, S.N. Liu, C. Wang, A study on atmospheric corrosion of 304 stainless steel in a simulated marine atmosphere, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2005) 2597-2604.
- [31] S. Cissé, L. Laffont, B. Tanguy, M.C. Lafont, E. Andrieu, Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water, *Corros. Sci.* 56 (2012) 209-216.
- [32] M.R. Ardigo-Besnard, I. Popaa, O. Heintz, R. Chassagnon, M. Vilasi, F. Herbst, P. Girardon, S. Chevalier, Effect of surface finishing on the oxidation behaviour of a ferritic stainless steel, *App. Surf. Sci.* 412 (2017) 196-206.
- [33] X. Jin, S. Chen, L. Rong. Effects of Mn on the mechanical properties and high temperature oxidation of 9Cr2WVTa steel, *J. Nucl. Mater.* 494 (2017) 103-113.
- [34] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1796-1806.
- [35] R. Baboian (ed), *Corrosion tests and standards: Application and interpretation*, 2nd Edition, ASTM International, Pennsylvania, USA, 2005, p. 30.

CAPÍTULO 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicaciones. Piezas de acero inoxidable AISI
304 altamente deformadas en frío

ÍNDICE

CAPÍTULO 8	243
8. Piezas de acero inoxidable AISI 304 altamente deformadas en frío	243
8.1. Influencia del grado de deformación en las tensiones generadas y la dureza del material..	243
8.2. Influencia del grado de deformación en las propiedades semiconductoras de la capa pasiva.....	248
8.3. Influencia del grado de deformación en el comportamiento a corrosión del acero inoxidable	250
8.4. Conclusiones parciales	260
8.5. Bibliografía	261

CAPÍTULO 8

8. Piezas de acero inoxidable AISI 304 altamente deformadas en frío.

En el presente capítulo se estudia el comportamiento a corrosión de los aceros inoxidables bajo el esfuerzo de tensiones residuales producto del proceso de deformación en frío. Este tema resulta muy controvertido en la actualidad y en la investigación realizada se ofrecen nuevos datos que lo aclaran y permiten proponer una explicación coherente y novedosa. La morfología superficial de las probetas y el interés por no eliminar la capa superior de las mismas, que podría presentar características muy específicas, hacen necesario el uso de los electrolitos gel. Por lo tanto, las piezas estudiadas en este capítulo también forman parte de las aplicaciones utilizadas para mostrar la sensibilidad y versatilidad de los electrolitos gel desarrollados en esta tesis doctoral.

Como se ha descrito en el capítulo 3, se han estudiado tres condiciones de laminación: 0,6% M, 16% M y 44% M. Estas cantidades representan el porcentaje de martensita determinado por la caracterización magnética del material antes y después del proceso de deformación. Estas cantidades de martensita corresponden respectivamente a deformaciones del 0%, 35% y 65% del material durante la deformación en frío. Se han realizado medidas de XRD, microdureza, *OCP*, curvas de Mott-Schottky, EIS, curvas de polarización anódica cíclicas y, por último, una caracterización microestructural de las piezas. El electrolito gel que se ha utilizado presenta 0,5% de agar, 40% de glicerol y 0,5% de NaCl. Los resultados más relevantes se muestran a continuación.

8.1. Influencia del grado de deformación en las tensiones generadas y la dureza del material.

En la **Figura 8.1** se representan los patrones de XRD correspondientes a las tres condiciones de laminación estudiadas. El patrón que se muestra para el acero 0,6% M

corresponde esencialmente a un acero austenítico, aunque un pico correspondiente a la fase martensítica (martensita α' , fase BCC (cúbica centrada en el cuerpo)) ya es detectable en el mismo. Sin embargo, está claro por la intensidad de los picos difractados que el proceso de laminación induce la transformación de austenita (γ) en martensita. En la **Tabla 8.1** para el acero 44% M, un único pico correspondiente a la austenita es detectable en el patrón de XRD. Estos resultados confirman los intensos cambios microestructurales que sufre la chapa de acero inoxidable cuando su espesor se reduce del 35% al 65%, lo cual se ha confirmado anteriormente por la caracterización magnética del material, mediante la cual se ha obtenido que la cantidad de martensita en este caso aumenta del 16% al 44%. Este hecho es coherente con los resultados publicados por otros autores que muestran que la energía de apilamiento del acero inoxidable 304L disminuye al aumentar la deformación y la cantidad de martensita inducida en la microestructura del acero ^[1].

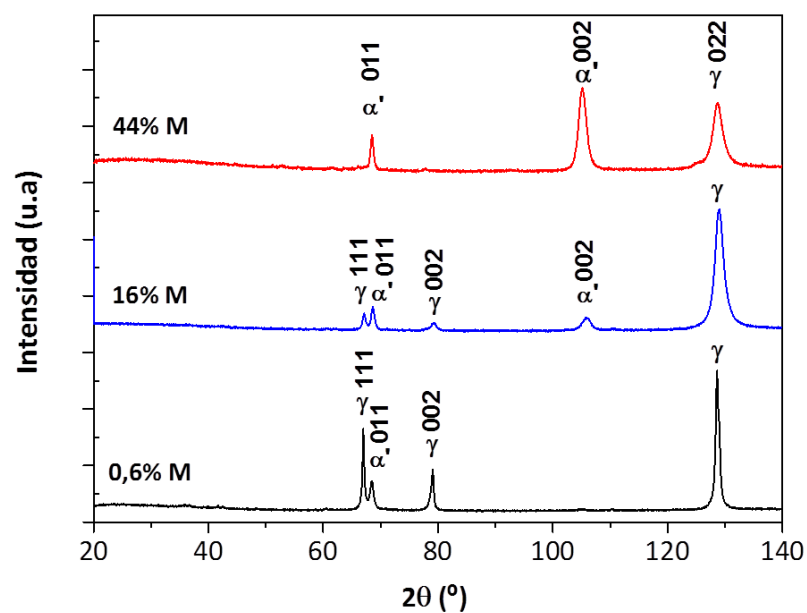


Figura 8.1 Patrones de XRD de los aceros inoxidables estudiados con diferentes niveles de deformación en frío.

A partir de los resultados de XRD y cambiando el ángulo ψ (**Figura 3.13**), se puede observar un desplazamiento de los picos y se puede obtener información sobre las tensiones en las diferentes fases metalúrgicas. La intensidad del pico austenítico (022) a $2\theta = 128,03^\circ$ fue suficiente para aplicar el método $\sin^2\psi$ para las láminas de acero 0,6% M y 16% M. Sin embargo, la reducción en la intensidad de los picos austeníticos para el acero con 44% M era demasiado

grande, por lo que las medidas de los picos impiden la determinación de las tensiones residuales. Por lo tanto, en su lugar, se llevaron a cabo medidas de tensión en el pico (002) de martensita, $2\theta = 106,12^\circ$. Por otra parte, la intensidad de los picos martensíticos en los aceros 0,6% M y 16% M no permite los cálculos de las tensiones en esa fase.

La **Tabla 8.1** resume los componentes de tensiones residuales en la dirección de laminación y en la dirección transversal σ_x y σ_y , respectivamente de la **Figura 3.14**. Como se puede apreciar en la tabla, las tensiones residuales son ligeramente a compresión en ambas direcciones para el acero inoxidable 0,6% M. A través del proceso de conformado en frío se produce el deslizamiento de los átomos adyacentes con una fracción de distancia interatómica y se modifican la forma y las tensiones internas del material. Inicialmente, la deformación en frío tiende a aliviar la tensión, pero el material con un 16% M, cuyo espesor se ha reducido en un 35%, presenta tensiones residuales con signo contrario a las anteriores (+), indicando que son de tracción en lugar de compresión, especialmente en la dirección de laminación.

Tabla 8.1. Tensiones residuales determinadas en la microestructura del acero inoxidable con diferentes niveles de deformación en frío.

Acero inoxidable	Pico medido	Tensiones (MPa)	
		Dirección de laminación	Dirección transversal
0,6% M	Austenita	- 206 ± 26	- 241 ± 29
16% M	Austenita	+ 283 ± 22	+ 5 ± 22
44% M	Martensita	- 992 ± 31	- 1387 ± 31

Sin embargo, en el acero inoxidable 44% M (**Tabla 8.1**), las tensiones en la fase de martensita son a compresión. Este comportamiento podría explicarse debido al aumento de volumen que implica la formación de martensita a partir de austenita metaestable [2]. En la literatura consultada se ha encontrado que la transformación martensítica puede causar un aumento de volumen entre el 2 y el 5%, dependiendo del contenido de C del material [2]. Esta transformación, muy intensa entre el 16% M y 44% M, explica los cambios de tensiones ligeramente de tracción a compresión. Sin embargo, cuando el acero 0,6% M se deforma hasta el 16% M, el efecto de la formación de martensita, que debería aumentar las tensiones de compresión, es más limitado y queda enmascarado por las tensiones generadas durante el proceso de laminación en la microestructura.

En la **Figura 8.2** se muestran imágenes de los cambios en la microestructura que se han producido en el acero inoxidable como resultado del laminado en frío. En la misma se pueden observar granos de austenita equiaxial (γ). Las pequeñas cantidades de martensita existentes en el acero 0,6% M hacen que la presencia de la fase no sea detectable mediante los estudios microscópicos (**Figura 8.2-a**).

En las **Figura 8.2-b** y **c** se puede apreciar una estructura de granos de austenita alargados, causada por el efecto de laminación en frío para el acero con un 16% M y 44% M respectivamente. Además, a medida que aumenta el laminado en frío, la martensita se vuelve más visible en la microestructura, lo cual produce una reducción aparente del tamaño de grano en la estructura de acero, tal y como han sugerido otros estudios ^[3]. En la **Figura 8.2-c**, la microestructura muestra granos muy deformados y elevada presencia de martensita en forma de granos muy alargados en la dirección de laminación.

En la **Tabla 8.2** se muestran los resultados de las medidas de microdureza llevadas a cabo en la superficie de las muestras. Se puede observar que la dureza aumenta a medida que lo hace el contenido de martensita y disminuye el espesor del acero. El aumento en la dureza es mayor en la transformación del acero desde 0,6% M hasta 16% M que desde 16% M hasta 44% M. La martensita es una fase más dura que la austenita, por lo que podría ser lógico que la precipitación de esta nueva fase sea uno de los factores claves que justifiquen el incremento inicial de la dureza. Este aumento más rápido de la dureza con la deformación para reducciones de espesor moderadas se ha encontrado previamente en otros aceros inoxidables austeníticos ^[4].

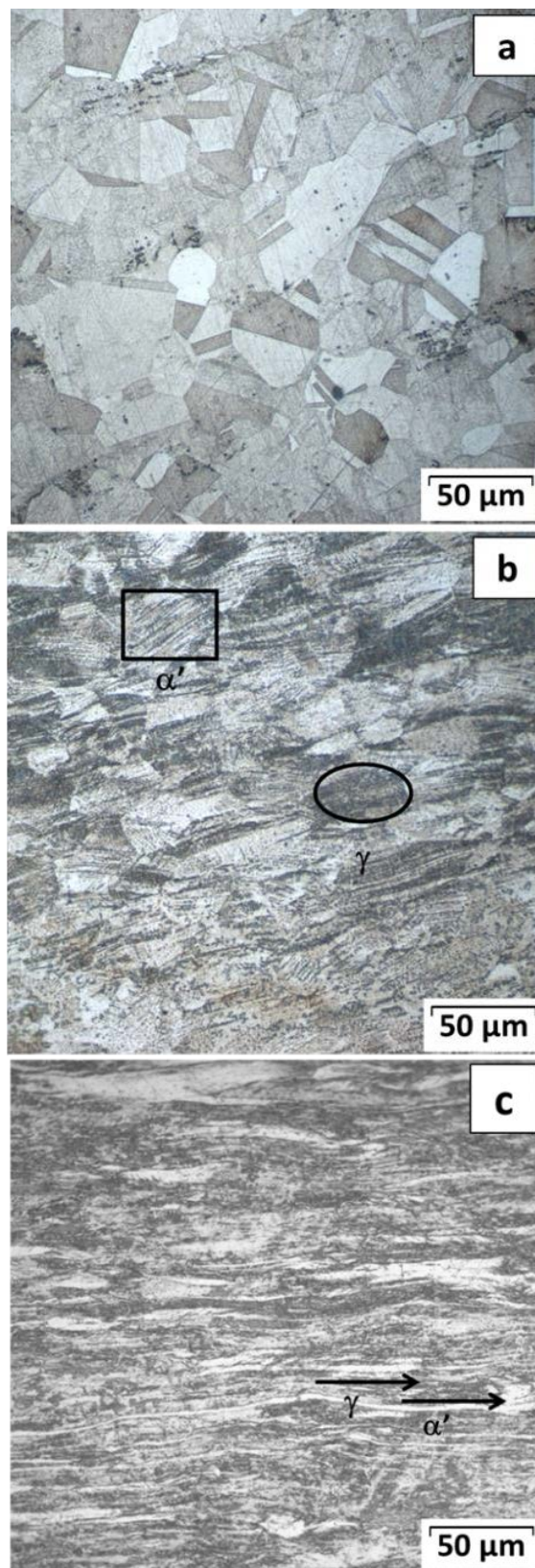


Figura 8.2. Microestructuras correspondientes a secciones longitudinales del acero inoxidable con diferentes niveles de deformación: (a) 0,6% M; (b) 16% M; (c) 44% M.

Tabla 8.2. Resultados de microdureza para el acero inoxidable con los diferentes niveles de deformación en frío.

Acero inoxidable	Microdureza (HV)
0,6% M	195 ± 5
16% M	381 ± 17
44% M	448 ± 16

Por otro lado, la contribución de ciertos factores como la reducción en el tamaño de grano no puede descartarse, pues generalmente es un factor importante que aumenta la dureza de los materiales ^[5,6]. Este efecto se debe a que el número de límites de grano que debe atravesar el microindentador es claramente mucho mayor para los aceros inoxidables más deformados (44% M). Sin embargo, en el acero con las deformaciones estudiadas no está claro que el tamaño del grano se reduzca con la deformación, pero es obvio que los granos se deforman significativamente (**Figura 8.2**). Asimismo, las tensiones se suelen considerar un factor de endurecimiento, pero en este caso, los datos obtenidos (**Tabla 8.1**) no permiten establecer una correlación clara entre la evolución de las tensiones y la evolución del endurecimiento (**Tabla 8.2**).

8.2. Influencia del grado de deformación en las propiedades semiconductoras de la capa pasiva.

Como se ha explicado anteriormente, el análisis de Mott-Schottky permite obtener información sobre la estructura electrónica de la capa pasiva y su estequiometría ^[7]. En la **Figura 8.3** aparecen representadas las curvas de Mott-Schottky obtenidas para la superficie del acero inoxidable con los diferentes niveles de laminación. A partir de las pendientes de las curvas (**Figura 8.3**) se han calculado N_a y N_d en las capas semiconductoras, correspondientes a los semiconductores tipo-p (densidad de portadores de carga positivos en los óxidos de cromo) a partir de las regiones rectas con pendiente negativa y semiconductores tipo-n (densidad de donadores en los óxidos de hierro) a partir de las regiones rectas con pendiente positiva. Además, se puede suponer una estructura compleja en la región correspondiente a potenciales altos, donde dos pendientes positivas (N_{d1} y N_{d2}) aparecen claramente definidas. Los valores de N_a y N_d se han representado en la **Figura 8.4**.

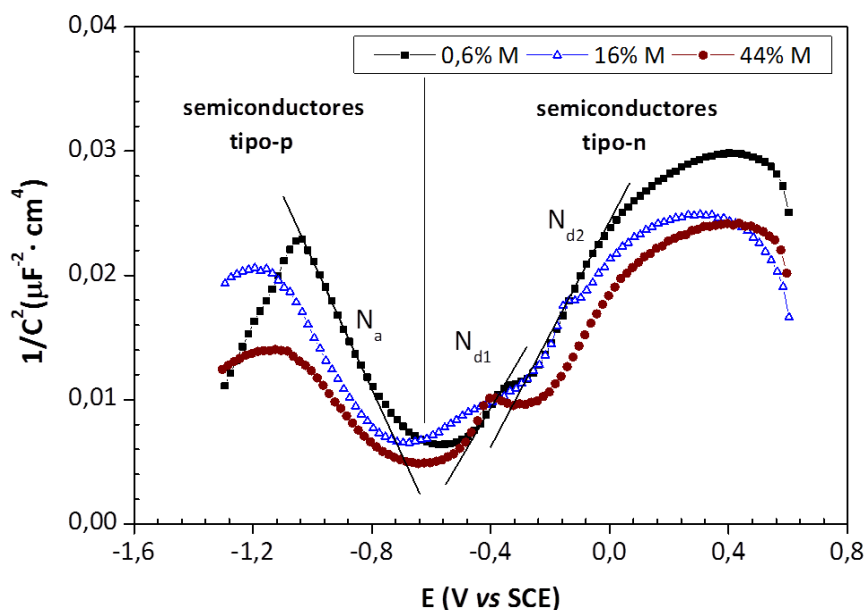


Figura 8.3. Ejemplos de las curvas de Mott-Schottky obtenidas sobre el acero inoxidable estudiado con los diferentes niveles de deformación en frío.

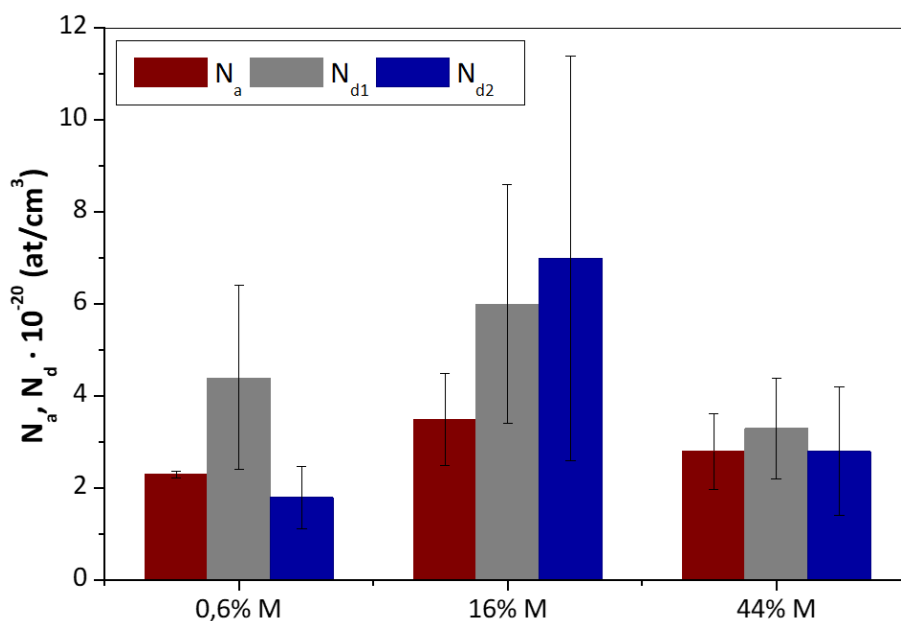


Figura 8.4. N_a y N_d obtenidos en la capa pasiva formada sobre el acero inoxidable para los diferentes niveles de deformación en frío.

La doble pendiente que se observa en la región de semiconductores tipo n (Figura 8.3) se ha encontrado en la caracterización de otros aceros inoxidables y se ha relacionado en la bibliografía con una distribución de dopantes no homogénea [8] o con el comportamiento electroquímico de las espinelas [9,10]. De todas formas, tal y como se ha descrito en el capítulo 5, en este estudio parece más lógico relacionarla con la formación de hidróxidos, la cual está

favorecida en electrolitos gel y que como sugieren otros autores, también se comportan como semiconductores de tipo-n ^[11,12]

Tal y como se ha explicado en el capítulo 5, valores bajos de N_a y N_d sugieren una mayor resistencia a corrosión de las películas pasivas formadas sobre el acero inoxidable ^[13,14]. Las vacantes de cationes promueven un mayor crecimiento de la película pasiva, mientras que las vacantes de oxígeno favorecen la absorción de iones despasivantes como cloruros, por lo cual los valores de N_a se consideran especialmente determinantes para el comportamiento frente a la corrosión que presenta el material ^[15].

El análisis de Mott-Schottky se ha utilizado previamente para estudiar la influencia del proceso de conformado sobre las propiedades protectoras de las capas pasivas formadas sobre el acero inoxidable, demostrando que N_a y N_d aumentan a medida que lo hace el grado de deformación ^[13,16,17]. Este hecho resulta coherente al comparar los resultados obtenidos para el acero 0,6% M y 16% M (**Figura 8.4**). Sin embargo, para niveles muy altos de deformación en frío (44% M), los resultados del análisis de Mott-Schottky muestran que las densidades de portadores son menores que para los niveles intermedios de deformación en frío (16% M). A pesar de la dispersión de los resultados obtenidos, la gran multiplicidad de los mismos permite concluir que, en el acero inoxidable estudiado la deformación en frío inicialmente origina capas pasivas más conductoras (menos defectuosas) y con una menor estequiometría, mientras que altas deformaciones causan una disminución de N_d , lo cual sugiere una mejora de las propiedades protectoras de la capa pasiva.

8.3. Influencia del grado de deformación en el comportamiento a corrosión del acero inoxidable.

Los registros de *OCP* sobre cada una de las superficies del acero inoxidable con diferentes niveles de deformación se muestran en la **Figura 8.5**. Los valores obtenidos son típicos de sistemas pasivos ^[18,19]. La estabilización en el caso del acero 0,6% M es rápida al igual que en estudios anteriores (**Figura 5.6**). Sin embargo, para los aceros 16% M y 44% M la estabilidad del *OCP* es un poco más difícil de alcanzar, lo cual podría estar relacionado con la presencia de una

cantidad significativa de martensita en su microestructura y además, con la influencia de la deformación del grano observada en la **Figura 8.2**.

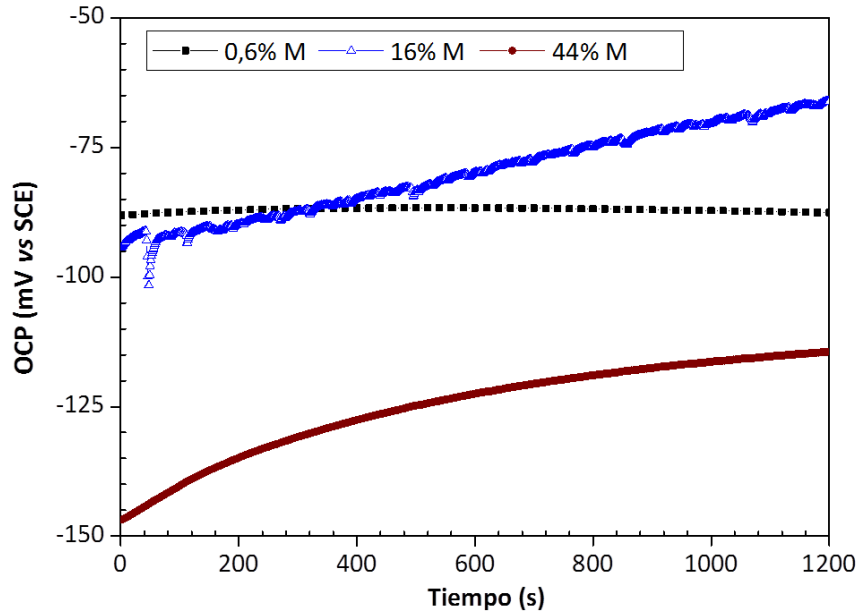


Figura 8.5. Influencia de la deformación en frío en la estabilidad del *OCP* del acero inoxidable durante su exposición al electrolito gel en presencia de Cl^- .

La diferencia más destacable que se aprecia entre las curvas son los transitorios correspondientes a las picaduras metaestables, observados principalmente en el acero con un 16% M, especialmente durante los primeros minutos de exposición. Estos transitorios muestran una caída brusca, que corresponde a la ruptura de la capa pasiva y una recuperación progresiva, que se puede identificar con el proceso de repasivación. Estas variaciones bruscas no aparecen para las otras dos condiciones de deformación estudiadas, pero se han encontrado en ocasiones para aceros inoxidables y se han relacionado con la presencia de inclusiones de S ^[20], lo cual favorece la nucleación de picaduras, pero en el caso bajo estudio el contenido de S es bajo, y además, tampoco se han observado estos precipitados en la caracterización metalográfica llevada a cabo (**Figura 8.2**).

El desarrollo de picaduras metaestables se ha relacionado también con la presencia de tensiones de tracción en muestras deformadas ^[21]. Las tensiones de tracción en el acero con 16% M (**Tabla 8.1**) podrían favorecer la ruptura de la capa pasiva. Por otro lado, las tensiones de compresión detectadas en los otros aceros estudiados podrían incluso ejercer un cierto efecto

protector para la integridad de la capa pasiva. La bibliografía consultada sugiere que los procesos de fabricación como el “shot-peening”, generan tensiones de compresión en la superficie tratada, obteniéndose un efecto positivo en la resistencia a corrosión del material [21]. Por lo tanto, las tensiones de compresión detectadas en los aceros más deformados podrían ejercer un cierto efecto protector para mantener la integridad de la capa pasiva.

Además, estos resultados son coherentes con la influencia de la deformación en frío en la estructura electrónica de las películas pasivas obtenida del análisis de Mott-Schottky (**Figura 8.3**), donde se demuestra la tendencia a las picaduras metaestables del acero 16% M y la pasividad estable de los aceros 0,6% M y 44% M. También se ha encontrado relación con la bibliografía consultada, donde se ha reportado que la frecuencia de nucleación de picaduras metaestables en el acero inoxidable dúplex S31803 (2205) aumenta hasta deformaciones del 70% y luego disminuye [22].

Las medidas de EIS permiten obtener una información más completa sobre el comportamiento electroquímico de los aceros estudiados. Los espectros obtenidos sobre el acero inoxidable con diferentes niveles de deformación empleando el electrolito gel en presencia de cloruros se muestran en la **Figura 8.6**. El circuito equivalente empleado para lograr el adecuado ajuste de los mismos se muestra en el capítulo 5 (**Figura 5.14**). Tal y como se ha descrito anteriormente para el acero inoxidable sin óxidos (capítulo 5), el circuito se compone de dos constantes de tiempo situadas en cascada, siendo el significado físico propuesto para sus parámetros el mismo que en capítulos anteriores. Los valores medios obtenidos para los parámetros electroquímicos identificados en el circuito después del ajuste se muestran en la **Tabla 8.3**.

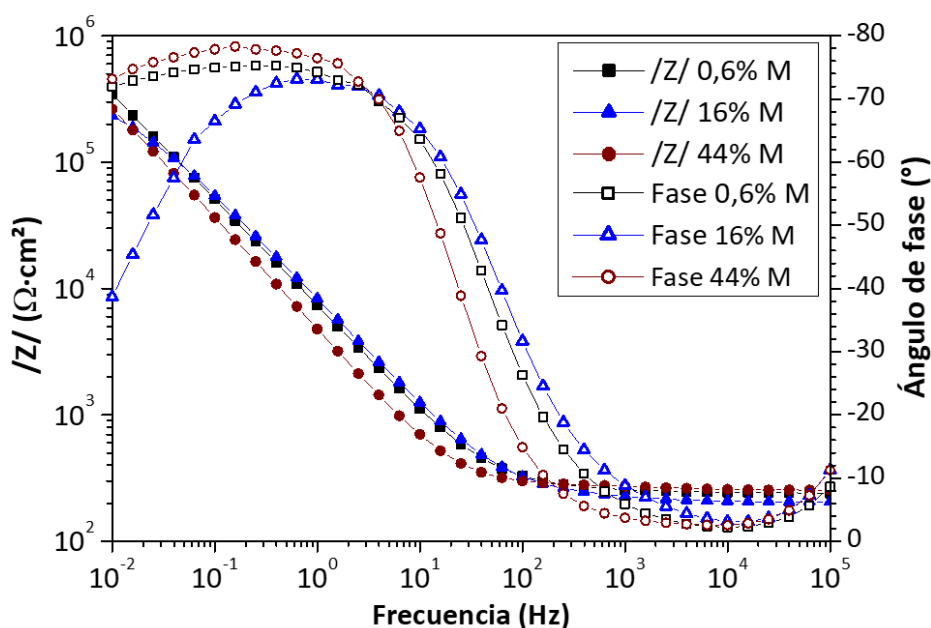


Figura 8.6. Ejemplos de los espectros de EIS obtenidos en el acero inoxidable con diferentes niveles de deformación, empleando el electrolito gel con Cl^- .

Tabla 8.3. Parámetros obtenidos de los ajustes de los espectros de EIS del acero inoxidable con los diferentes niveles de deformación en frío.

Acero inoxidable	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_2
0,6% M	105 ± 58	13 ± 5	$0,88 \pm 0,03$	6 ± 2	18 ± 6	$0,86 \pm 0,03$
16% M	57 ± 19	8 ± 3	$0,87 \pm 0,06$	$0,7 \pm 0,3$	23 ± 9	$0,86 \pm 0,02$
44% M	51 ± 21	21 ± 7	$0,83 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,6$	30 ± 9	$0,92 \pm 0,03$

R_2 y CPE_2 , determinados a bajas frecuencias, se identifican con el proceso de transferencia de carga y el comportamiento capacitivo de la doble capa [22]. Los valores de R_2 , relacionados inversamente con la i_{corr} del acero inoxidable [18,23], disminuyen aproximadamente un orden de magnitud desde el acero 0,6% M hasta el 16% M (Tabla 8.3). Esta disminución de la resistencia a bajas frecuencias con el aumento del nivel de laminación en frío también se ha encontrado en la literatura [22,24], pero sin embargo, se detecta una recuperación parcial de R_2 para una deformación mayor del acero inoxidable (44% M). La tendencia de este parámetro guarda relación con la obtenida también en las técnicas anteriormente discutidas y con otras investigaciones publicadas [25]. CPE_2 parece aumentar con el nivel de deformación, aunque el solapamiento de las barras de error no permite distinguir un comportamiento claro en este caso.

Por otro lado, los valores de R_1 , relacionados con la resistencia eléctrica de la capa pasiva que se encuentra en la superficie del metal, tienden a disminuir con el aumento del grado de deformación, lo cual podría relacionarse con una disminución gradual del espesor de la capa pasiva formada sobre el acero inicial durante el proceso de deformación. Esta disminución de R_1 viene acompañada por una coherente disminución de CPE_1 y un posterior incremento para el acero 44% M, lo cual, a pesar de la dispersión experimental, podría también ser un efecto relacionado con las tensiones generadas sobre la superficie del acero.

En la **Figura 8.7** se incluyen ejemplos de las curvas de polarización obtenidas en el acero inoxidable con los diferentes niveles de deformación estudiados. Estas curvas muestran la forma típica de sistemas pasivos, como se espera para aceros inoxidables en un medio con una concentración moderada de cloruros. En ellas un aumento brusco de la intensidad se relaciona con la nucleación de picaduras, mientras la disminución de la i durante el barrido de vuelta de los potenciales muestra la capacidad de repasivación de las mismas. Los parámetros relevantes obtenidos de las curvas, E_{corr} , E_{pic} y las diferencias $E_{pic}-E_{pp}$, $E_{pic}-E_{corr}$, relacionadas con la probabilidad de nucleación de picaduras y con la capacidad de repasivación del material, respectivamente, se representan en la **Figura 8.8**.

En la figura se puede verificar que las muestras con un 16% de M tienden a definir su E_{corr} a valores más altos que los otros aceros deformados estudiados. Por otro lado, su E_{pic} aparece a valores más bajos, lo cual provoca una región pasiva ($E_{pic}-E_{corr}$) más corta que en el caso de los otros dos aceros estudiados (**Figura 8.8**). Este hecho indica que el acero al 16% M presenta una mayor probabilidad de sufrir corrosión localizada que el resto. Este comportamiento, también se ha reportado por otros autores, que han encontrado distancias mínimas de $E_{pic}-E_{corr}$ para niveles intermedios de laminación en frío utilizando curvas de polarización ^[24,25], lo cual a su vez también concuerda con las picaduras metaestables observadas en este acero durante la monitorización del OCP (**Figura 8.5**), pues la formación de estas pequeñas picaduras disminuye la capacidad de protección de la capa pasiva ^[26]

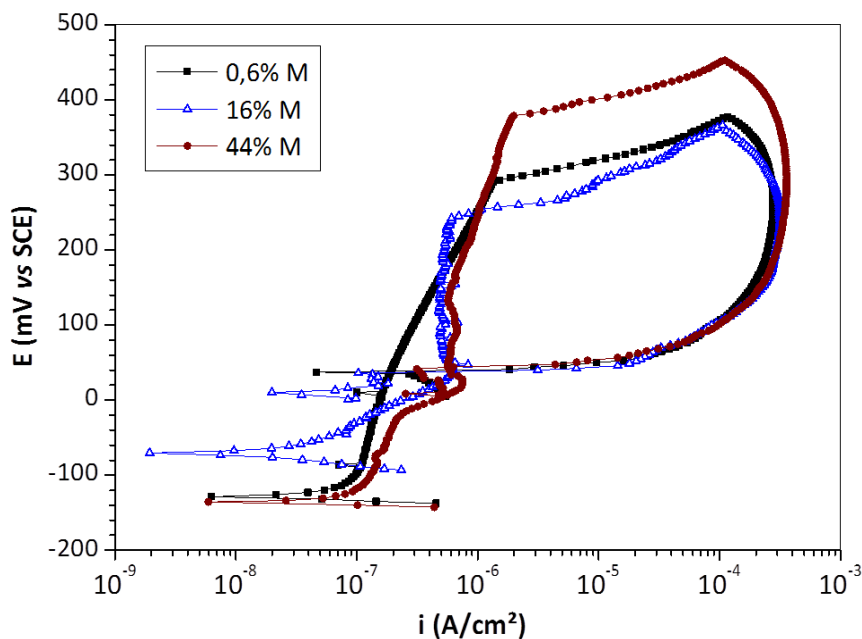


Figura 8.7. Ejemplos de curvas de polarización obtenidas sobre el acero inoxidable estudiado con diferentes niveles de deformación empleando el electrolito gel con cloruros.

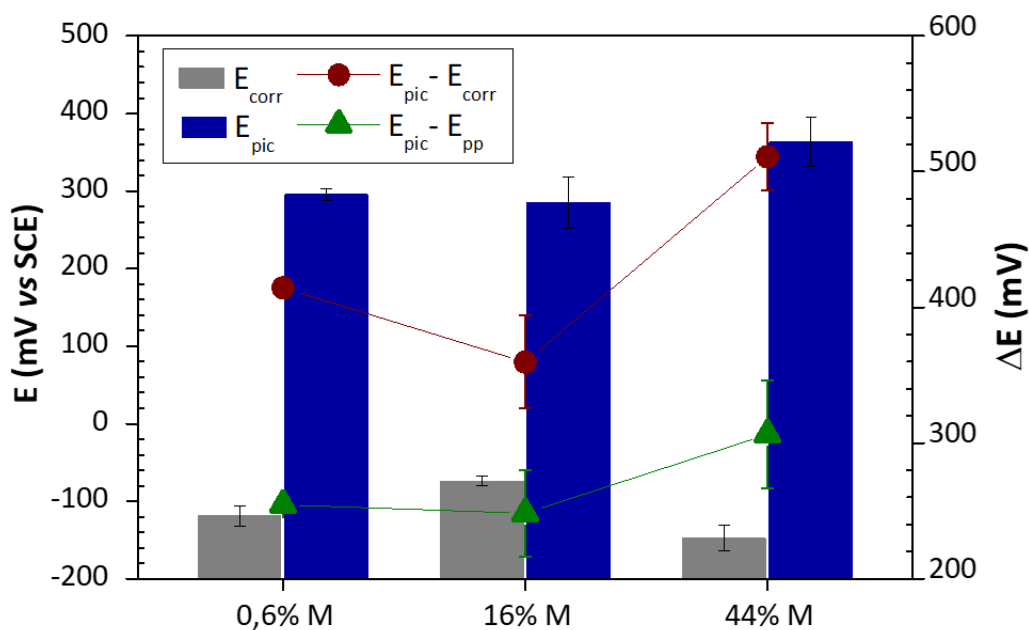


Figura 8.8. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización en el acero inoxidable con diferentes niveles de deformación.

Estos resultados también están relacionados con la tendencia de N_a y N_d obtenida de los análisis de las curvas de Mott-Schottky (Figura 8.4), donde se obtiene un aumento en la estequiometría de los óxidos para el acero 16% M con respecto al menor grado de deformación (0,6% M) y una posterior disminución para el nivel de deformación mayor (44% M), que sugieren

como se ha dicho, una disminución en la resistencia a corrosión del material (para el 16% M) y una posterior recuperación ^[13,14].

La aparición de las picaduras en la región pasiva de las curvas de polarización también demuestra que el acero 16% M es altamente susceptible a la aparición de las mismas, pues está demostrado que la nucleación de nuevas picaduras se ve favorecida en los lugares donde otras picaduras han existido y se han repasivado ^[16]. Esta tendencia de aumentar la probabilidad de aparición de picaduras metaestables en la región pasiva de las curvas de polarización también se ha encontrado en la bibliografía ^[27]. Los autores describen este hecho como un ligero efecto que la deformación en frío también produce sobre la resistencia a corrosión del material, el cual, en ese estudio ^[27], se incrementa con el nivel de deformación. El efecto negativo de las tensiones de tracción generadas durante la deformación en frío del acero inoxidable 304L también ha sido publicado previamente por otros autores ^[28].

El acero con 44% M muestra la mayor resistencia a sufrir corrosión por picaduras entre los materiales estudiados. Esto podría estar relacionado con las mayores tensiones de compresión obtenidas para este material (**Tabla 8.1**) como ya se ha explicado anteriormente. El aumento en la longitud de la región pasiva para aceros inoxidables severamente deformados se ha observado previamente por otros autores ^[25,28]. Además, se ha demostrado que la presencia de tensiones de compresión en la superficie del acero inoxidable dificulta la nucleación de picaduras estables ^[29] y el desarrollo de otras formas de ataque localizado como la formación de grietas ^[30,31]. Esto se ha relacionado con una modificación de la reactividad electroquímica de la capa pasiva, haciéndose más estable ^[32], debido a la disminución del espaciado interatómico en la superficie del metal base ^[33].

Por otro lado, los valores obtenidos de E_{pp} , (**Figura 8.7**) no se modifican aparentemente durante el proceso de laminación en frío, como también se puede encontrar en algunas investigaciones previas que realizan estudios de polarización cíclica ^[25,28]. Como se ha explicado anteriormente en el capítulo 5 (apartado 5.1.4), la distancia $E_{pic}-E_{pp}$ generalmente se considera como una medida de la capacidad de repasivación de las picaduras una vez que se han formado. Los resultados en la **Figura 8.8** muestran que no hay grandes diferencias entre la capacidad de

repasivación de las picaduras para aceros con diferentes niveles de deformación, pero sugieren que las picaduras formadas en el acero inoxidable con 44% M presentan una dificultad ligeramente mayor para repasivarse. Esta dificultad puede estar a menudo relacionada con el tamaño de las picaduras ^[34]. Las picaduras más grandes tienden a formar pilas de concentración diferencial más potentes entre la superficie y el fondo, con gradientes de pH más elevados. La forma de las picaduras también puede ser un parámetro determinante para su repasivación; pues se pueden encontrar con mayor facilidad celdas de concentración diferencial más peligrosas en picaduras estrechas que en aquellas de bocas más abiertas.

Según la literatura, la formación de martensita tiene una influencia negativa en el comportamiento a corrosión por picaduras del material ^[28,35,36], debido a que la transformación martensítica puede causar la ruptura de la película pasiva debido a una mayor densidad de defectos, además de generar tensiones residuales ^[36,37]. Sin embargo, como la formación de martensita genera tensiones que son opuestas a las tensiones generadas por la deformación en frío, el efecto global de la precipitación de grandes cantidades de martensita durante el laminado en frío severo parece ser beneficioso desde el punto de vista de resistencia a la corrosión. El posible efecto galvánico negativo que produce la presencia de dos fases distintas, austenita y martensita ^[36,37], es indetectable, tal y como se ha confirmado en el estudio microestructural.

Después de realizar las curvas de polarización, se ha estudiado la morfología de las picaduras generadas en los aceros inoxidables mediante microscopía optoelectrónica. Un ejemplo de las imágenes obtenidas en 3D para cada una de las condiciones de laminación estudiadas se muestra en la **Figura 8.9**. Además, se han evaluado las características morfológicas y se han obtenido numerosos datos cuantitativos sobre su forma y tamaño, los cuales se resumen en la **Tabla 8.4**.

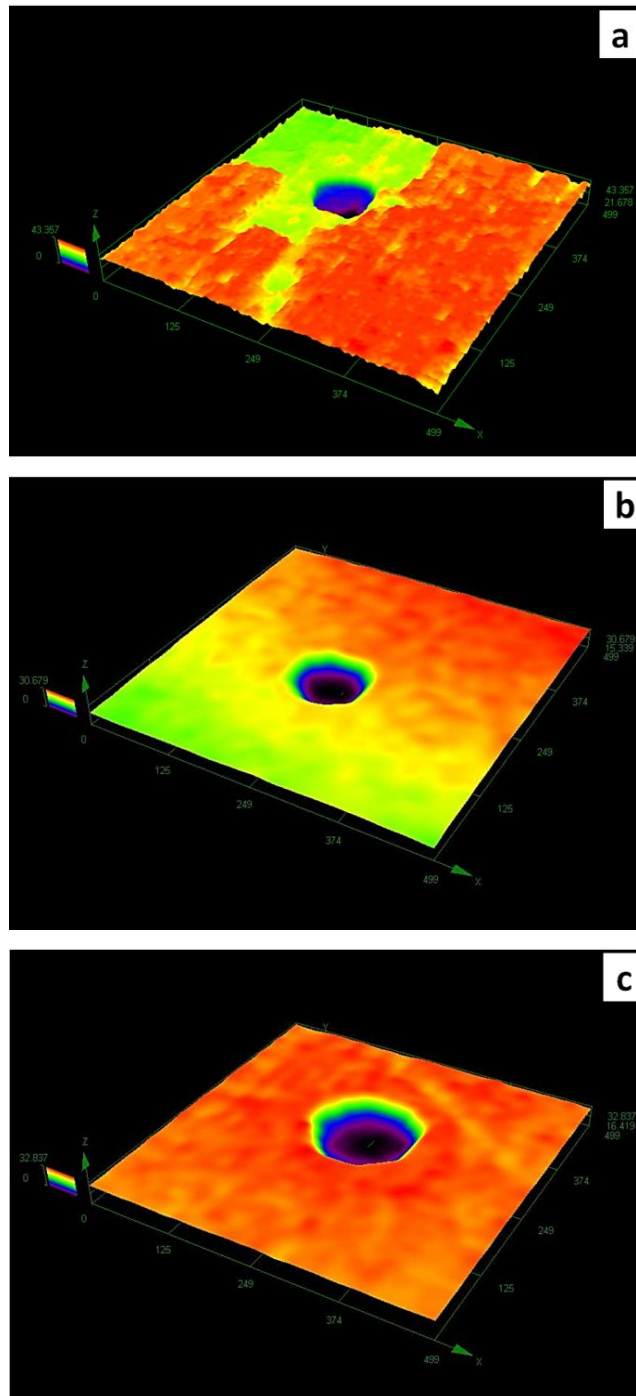


Figura 8.9. Ejemplo de las imágenes de las picaduras formadas durante las curvas de polarización sobre el acero inoxidable con diferentes niveles de deformación en frío: (a) 0,6% M; (b) 16% M; (c) 44% M.

Tabla 8.4. Resultados obtenidos sobre la morfología de las picaduras generadas después de las polarizaciones anódicas en un medio con cloruros.

	Media de los parámetros geométricos evaluados en las picaduras					
	Número de picaduras (cm ⁻²)	Área de la boca (10 ³ μm ²)	Perímetro de la boca (mm)	Excentricidad de la boca	Profundidad (μm)	Volumen (10 ⁴ μm ³)
0,6% M	2,2 ± 0,3	10 ± 3	0,35 ± 0,05	0,22 ± 0,03	37 ± 2	17 ± 7
16% M	3,1 ± 1,4	13,1 ± 0,8	0,39 ± 0,03	0,2 ± 0,1	22,0 ± 0,7	15 ± 2
44% M	1,7 ± 0,4	20 ± 4	0,48 ± 0,01	0,19 ± 0,04	31,7 ± 0,2	33 ± 7

De los resultados mostrados en la **Tabla 8.4** se puede observar que el acero inoxidable con 16% M presenta el mayor número de picaduras por cm², siendo también las muestras con mayor dispersión en este parámetro. Este hecho podría estar relacionado con la menor estequiometría y las propiedades protectoras de su capa pasiva (**Figura 8.4**). En la literatura, se pueden encontrar referencias que indican que el número de picaduras aumenta con las reducciones de laminación en frío ^[38], pero debe tenerse en cuenta que la cantidad de martensita precipitada en muchos estudios previos suele ser inferior al 44%.

Para todos los aceros estudiados, la forma de la boca de las picaduras es redonda (**Figura 8.9**) y el proceso de laminación en frío no modifica esta característica. El tamaño de las picaduras es menor para el acero 0,6% M, mientras que el área superficial de la boca y el perímetro tienden a aumentar con el nivel de deformación de los aceros. En cuanto a la profundidad, la más alta se da en las picaduras generadas en el acero 0,6% M y la profundidad más pequeña para el acero 16% M. El volumen medio de metal destruido en cada picadura es relativamente similar para los aceros 0,6% M y 16% M, pero en el acero 0,6% M el ataque podría ser más peligroso, debido a que estas picaduras son más profundas. Por otro lado, el acero 44% M presenta el volumen medio de cada picadura más alto, lo cual también resulta peligroso. Sin embargo, la morfología de ataque de las picaduras encontradas en el material 0,6% M, con bocas más pequeñas y profundidades más altas parece ser la más peligrosa por la posibilidad de causar fallos catastróficos inesperados de las piezas en servicio, mientras que la morfología encontrada en el acero 16% M, con picaduras numerosas, pero menos profundas, parece ser la menos peligrosa desde el punto de vista industrial.

8.4. Conclusiones parciales.

El estudio que se ha presentado en este capítulo demuestra una vez más la viabilidad de emplear los electrolitos gel para evaluar el comportamiento a corrosión del acero inoxidable AISI 304 bajo la influencia de diferentes formas de procesado. El empleo de NaCl y KClO₄ indistintamente permite elegir la agresividad del medio deseada en función de la técnica electroquímica que se quiera utilizar.

Los resultados obtenidos sobre el efecto de la deformación en frío en el comportamiento a corrosión del acero inoxidable, muestran una buena concordancia con los resultados encontrados en la bibliografía. Además, se ha conseguido una mejor comprensión del efecto que produce el proceso de laminación, ampliamente usado en la industria, sobre el comportamiento a corrosión del acero inoxidable de los cuales se mencionan algunos a continuación:

- ✓ La cantidad y el tipo de las tensiones (compresión o tracción) parecen ser factores claves que determinan el comportamiento a corrosión del acero inoxidable bajo diferentes niveles de deformación.

- ✓ Las tensiones del proceso de laminación aumentan las tensiones de tracción en la microestructura del acero, que a su vez favorecen la degradación de la capa pasiva. Sin embargo, una deformación intensa provoca la formación de una fase de martensita expansiva que, al estar presente en gran cantidad en el material, cambia las tensiones a compresión y mejora el comportamiento del material a la corrosión localizada.

Por último, el empleo del electrolito gel en esta investigación ha sido beneficioso por su fácil adaptabilidad a la superficie deformada del material y por la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

8.5. Bibliografía.

- [1] H. Luo, H. Su, G. Ying, C. Dong, X. Li, Effect of cold deformation on the electrochemical behavior of 304L stainless steel in contaminated sulfuric acid environment, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 628-638.
- [2] W. Ozgowicz, A. Kurc, M. Kciuk, Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of X5CrNi18-8 stainless steel, *Arch. Mater. Sci. Eng.* 43 (2010) 42-43.
- [3] A. Kurc, E. Kalinowska-Ozgowicz, The influence of the martensite α' phase occurring in the structure of cold rolled austenitic Cr-Ni steel on its mechanical properties, *Arch. Mater. Sci. Eng.* 43 (2010) 42-53.
- [4] S.S.M. Tavares, J.M. Neto, M.R. da Silva, I.F. Vasconcelos, H.F.G. de Abreu, Magnetic properties and α' martensite quantification in an AISI 301LN stainless steel deformed by cold rolling, *Mater. Charact.* 60 (2009) 901-904.
- [5] H.-H. Cho, H.N. Han, S.-T. Hong, J.-H. Park, Y.-J. Kwon, S.-H. Kim, R.J. Steel, Microstructural analysis of friction stir welded ferritic stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 2889-2894.
- [6] A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, R. Kaibyshe, Grain refinement under multiple warm deformation in 304 type austenitic stainless steel, *ISI J. International* 39 (1999) 592-599.
- [7] Z. Cui, L. Wang, H. Ni, W. Haoc, C. Mand, S. Chena, X. Wang, Z. Liud, X. Li, Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates, *Corros. Sci.* 118 (2017) 31-48.
- [8] J. Williamson, O. Burkan Isgor, The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar, *Corros. Sci.* 106 (2016) 82-95.
- [9] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha, Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel, *Corros. Sci.* 42 (2000) 687-702.
- [10] L.V. Taveira, M.F. Montemor, M. Da Cunha, M.G. Ferreira, L.F.P. Dick, Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2813-2818.
- [11] U. König, About the influence of the electronic properties of passive layers on the corrosion rate, *Mater. Sci. Forum* 79 (1995) 192-194.

- [12] G. Gaben, B. Vuillemin, R. Oltra, Influence of the chemical composition and electronic structure of passive films grown on 316L SS on their transient electrochemical behaviour, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B595-B604.
- [13] S.M. Alvarez, A. Bautista, F. Velasco, Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steel in simulated concrete pore solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1748-1755.
- [14] L. Jinlong, L. Hongyun, Electrochemical investigation of passive film in pre-deformation AISI 304 stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 29-37.
- [15] L. Jinlong, Y. Meng, H. Miura, L. Tongxiang, The effect of surface enriched chromium and grain refinement by ball milling on corrosion resistance of 316L stainless steel, *Mater. Res. Bull.* 91 (2017) 91-97.
- [16] R. Štefec, F. Franz, A study of the pitting corrosion of cold-worked stainless steel, *Corros. Sci.* 18 (1978) 161-168.
- [17] A. Barbucci, G. Cerisola, P.L. Cabot, Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B534-B542.
- [18] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363-372.
- [19] Y. A. Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, R.M. Souto, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic media containing chloride ions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4614-4627.
- [20] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, Origins of pitting corrosion, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 39 (2004) 25-30.
- [21] X. Feng, X. Lu, Y. Zuo, N. Zhuang, D. Chen. The effect of deformation on metastable pitting of 304 stainless steel in chloride contaminated concrete pore solution, *Corros. Sci.* 103 (2016) 223-229.
- [22] H. Luo, X. Wang, C. Dong, K. Xiao, X. Li, Effect of cold deformation on the corrosion behaviour of UNS S31803 duplex stainless steel in simulated concrete pore solution, *Corros. Sci.* 124 (2017) 178-192.
- [23] Z. Brytan, J. Niagaj, Ł. Reiman, Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441, *Appl. Surf. Sci.* 338 (2016) 160-168.

- [24] Y. Fu, X. Wu, E. Han, W. Ke, K. Yang, Z. Jiang, Influence of cold work on pitting corrosion behavior of a high nitrogen stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C455-C463.
- [25] A.H. Ramirez, C.H. Ramirez, I. Costa, Cold rolling effect on the microstructure and pitting resistance of NBR ISO 5832-1 austenitic stainless steel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12801-12815.
- [26] M. Cerit, K. Genel, S. Eksi, Numerical investigation on stress concentration of corrosion pit, *Eng. Fail. Anal.* 16 (2009) 2467-2572.
- [27] Y. Ren, H. Zhao, W. Liu, K. Yang, Effect of cold deformation on pitting corrosion of 00Cr18Mn15Mo2N0.86 stainless steel for coronary stent application, *Mater Sci Eng. C* 60 (2016) 293-297.
- [28] B.R. Kumar, B. Mahato, R. Singh, Influence of cold-worked structure on electrochemical properties of austenitic stainless steel, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 2085-2094.
- [29] S. Prabhakarana, A. Kulkarni, G. Vasanth, S. Kalainathan, P. Shukla, V.K. Vasudevan, Laser shock peening without coating induced residual stress distribution, wettability characteristics and enhanced pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 15 (2018) 17-30.
- [30] X. Wei, X. Ling, M. Zhang, Influence of surface modifications by laser shock processing on the acid chloride stress corrosion cracking susceptibility of AISI 304 stainless steel, *Eng. Fail. Anal.* 91 (2018) 165-171.
- [31] J. Rajaguru, N. Arunachalam, Investigation on machining induced surface and subsurface modifications on the stress corrosion crack growth behaviour of super duplex stainless steel, *Corros. Sci.* 141 (2018) 230-242.
- [32] J. Hahm, S.J. Sibener, Stress-modified electrochemical reactivity of metallic surfaces: atomic force microscopy imaging studies of nickel and alloyed aluminum, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 375-384.
- [33] O. Takakuwa, H. Soyama, Effect of residual stress on the corrosion behavior of austenitic stainless steel, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 5 (2015) 62-71.
- [34] G. Engelhardt, D.D. Macdonald, Deterministic prediction of pit depth distribution, *Corrosion* 64 (1998) 469-479.

[35] J. Qi, B. Wang, Z. Wang, H. Ding, J. Xi, W. Fu, Dependence of corrosion resistance on grain boundary characteristics in a high nitrogen CrMn austenitic stainless steel, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1621-1628.

[36] S.M. Alvarez, A. Bautista, F. Velasco, Influence of strain-induced martensite in the anodic dissolution of austenitic stainless steels in acid medium, *Corros. Sci.* 59 (2013) 130-138.

[37] U.K. Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R.K. Dayal, H.S. Khatak, B. Raj, On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2183-2198.

[38] L. Peguet, B. Malki, B. Baroux, Effect of austenite stability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steels, *Corros. Sci.* 51 (2009) 493-498.

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES GENERALES

ÍNDICE

CAPÍTULO 9	265
9. Conclusiones generales	265

CAPÍTULO 9

9. Conclusiones generales.

En el presente capítulo se recogen las conclusiones más importantes obtenidas durante la presente investigación:

- ✓ Se ha logrado desarrollar un electrolito gel como alternativa factible al tradicional electrolito líquido, con una composición óptima de 40% de glicerol y 0,5% de agar, permitiendo adicionar 0,5% de NaCl o 1% de KClO₄ según la agresividad del medio deseada.
- ✓ El gel propuesto presenta muy buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad al deformarse y una adecuada adaptabilidad sobre superficies irregulares con ángulos de hasta 107°, incluso se ha validado su versatilidad en distintas piezas de componentes industriales. Debido a la sinéresis que experimentan los mismos, la mojabilidad sobre la superficie metálica es adecuada para asegurar el buen contacto entre el sustrato metálico y el electrolito incluso con morfologías superficiales muy complejas.
- ✓ El electrolito gel desarrollado presenta una conductividad solo algo menor a la del electrolito líquido tradicional con el mismo contenido de sales, lo cual limita problemas de resistividad y cambios en el mecanismo de corrosión en metales pasivos.
- ✓ Las capas de óxidos formadas en las superficies de los materiales en contacto con los geles son bastante similares a las capas formadas en contacto con los electrolitos líquidos. Aunque las capas pasivas de óxido formadas sobre las superficies del acero inoxidable en contacto con los geles parecen ser más delgadas que las formadas en contacto con electrolitos líquidos.

- ✓ Los electrolitos gel permiten realizar estudios electroquímicos a través de medidas de *OCP*, Mott-Schottky, EIS, R_p , curvas de polarización anódica cíclicas y EN para estudiar el comportamiento a corrosión de los materiales con resultados reproducibles y sin la presencia de interferencias por corrosión en resquicios. El uso del electrolito gel permite obtener información relevante sobre el estado de actividad/pasividad y, además, sobre la velocidad de corrosión del sistema estudiado.

- ✓ El contenido de oxígeno disuelto en los geles es la mitad que el que se disuelve en los electrolitos líquidos convencionales, este hecho parece afectar moderadamente a la reacción catódica, disminuyendo la velocidad de corrosión en metales activos como el acero al carbono y el acero galvanizado.

- ✓ Tanto en sistemas activos como pasivos, la menor difusividad en el gel de los cationes metálicos disminuye la velocidad de la reacción anódica.

- ✓ El electrolito gel desarrollado ha permitido estudiar la resistencia a corrosión en el interior de un resquicio con una superficie muy compleja. Además, se ha demostrado su sensibilidad frente a determinados factores microestructurales y geométricos que afectan el comportamiento a corrosión de los materiales.

- ✓ La solubilidad de los óxidos, más moderada en el electrolito gel que en disoluciones líquidas, ha permitido conocer, usando electrolitos gel que, la exposición a la radiación γ durante la oxidación en aire del inoxidable 304 favorece los procesos de difusión a alta temperatura, pero, sin embargo, no parece afectar a la posterior resistencia a corrosión acuosa de inoxidables oxidados.

- ✓ La elevada adaptabilidad del gel ha permitido estudiar superficies inoxidables muy deformadas sin modificarlas, demostrando que elevados grados de laminación en frío reducen la probabilidad de aparición de picaduras si se compara con la del mismo material con un grado de deformación intermedio. Se ha demostrado, además, que el signo de las tensiones (tracción o compresión) en la superficie del material juega un papel definitivo sobre la probabilidad de nucleación de picaduras.

9. General conclusions.

The most important conclusions obtained during this investigation are collected in this chapter.

- ✓ A gel electrolyte was developed as a feasible alternative to the traditional liquid electrolyte. The optimal composition of gel electrolyte is of 40% glycerol and 0.5% agar, allowing adding 0.5% NaCl or 1% KClO₄ which depends on the aggressiveness of the desired medium.
- ✓ The proposed gel presents good mechanical properties, adequate stability and deformability on irregular surfaces with angles of up to 107 °. Its versatility was validated in different pieces of industrial components. The syneresis helps to achieve a satisfactory wettability on the metal surface and a good contact between the metal substrate and the electrolyte.
- ✓ The developed gel electrolyte presents slightly lower conductivity than the traditional liquid electrolyte with the same salt content, which reduces resistivity problems and changes in the corrosion mechanism in passive metals.
- ✓ The oxides layers formed on the metal surfaces in contact with gel electrolytes are quite similar to the layers formed in contact with liquid electrolytes. Nevertheless, the passive layers of oxide formed on the surfaces of the stainless steel in contact with the gels appear to be thinner than those formed in contact with liquid electrolytes.
- ✓ Gel electrolytes allow electrochemical studies to study the corrosion behavior of materials through measurements of *OCP*, Mott-Schottky, EIS, *R_p*, cyclic anodic polarization curves and EN. The results obtained are reproducible and without risk of crevice corrosion interferences. The use of gel electrolyte allows obtaining relevant information about the activity/passivity status of the metals. Furthermore, it allows determining the corrosion rate of the system.

- ✓ The content of oxygen dissolved in the gels is half that the oxygen dissolved in the conventional liquid electrolytes. This fact seems to affect moderately the cathodic reaction, decreasing the corrosion rate in active metals such as carbon steel and galvanized steel.

- ✓ In both active and passive systems, the low cationic diffusivity in gel electrolytes decreases the anodic reaction rate.

- ✓ The developed gel electrolyte has made it possible to study the corrosion resistance inside a crevice with a very complex geometry. In addition, the sensitivity of gel electrolyte to certain micro-structural and geometric factors that affect the corrosion behavior of materials was also demonstrated.

- ✓ The more moderate solubility of oxides in gel than in liquid solutions made it possible to know, using gel electrolytes, that exposure to γ radiation during oxidation in air of 304 stainless favors diffusion processes at high temperature, but nevertheless, it does not seem to affect the subsequent corrosion resistance of oxidized stainless.

- ✓ The high adaptability of the gel electrolyte permitted to study highly deformed stainless surfaces without modifying them. This research demonstrated that high degrees of cold rolling reduce the probability of pitting compared with intermediate deformation degrees. In addition, it was proved that the sign of the forces (compressive stress and tensile stress) in the surface of the material plays a crucial role on the probability of pitting nucleation.

CAPÍTULO 10

LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

ÍNDICE

CAPÍTULO 10	269
10. Líneas de trabajo futuras	269

CAPÍTULO 10

10. Líneas de trabajo futuras.

En la presente investigación se ha desarrollado un electrolito gel para estudiar el comportamiento a corrosión de superficies metálicas con geometrías complejas. Las futuras vías para continuar profundizando en el comportamiento de este electrolito gel y su interacción con el sustrato metálico son:

- ✓ Estudiar posibles modificaciones relacionadas con la naturaleza y concentración del plastificante y su influencia en el transporte de masa y la difusión de iones y de oxígeno a través del electrolito gel, así como las diferencias existentes con respecto al electrolito líquido.
- ✓ Emplear el electrolito gel para estudiar el comportamiento a corrosión de otros materiales metálicos como aleaciones usadas para fabricar componentes estructurales.
- ✓ Optimizar el contenido y la naturaleza del plastificante para poder trabajar a temperaturas por encima de la temperatura ambiente.

CAPÍTULO 11

ANEXOS

ÍNDICE

CAPÍTULO 11	271
11. ANEXOS	271
11.1. Glosario de términos	271
11.1.1. Abreviaturas.....	271
11.1.2. Parámetros	271
11.2. Trabajos pendientes a enviar	273

CAPÍTULO 11

11. Anexos.

En este capítulo se incluyen los anexos del documento.

11.1. Glosario de términos.

11.1.1. Abreviaturas.

XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X

XRD: Difracción de Rayos-X

EBS: Difracción de electrones retrodispersados

EIS: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

EN: Ruido electroquímico

ZRA: Amperímetro de resistencia cero

SCE: Electrodo de calomelanos saturado

BCC: Cúbico centrado en el cuerpo

FCC: Cúbico centrado en las caras

BCT: Tetragonal centrada en el cuerpo

11.1.2. Parámetros.

σ_T : tensión verdadera

σ_u : tensión verdadera determinada en el punto de tensión máximo antes de la rotura

ϵ_T : deformación verdadera o de Hencky

ϵ_u : deformación verdadera determinada en el punto de deformación máximo antes de la rotura

T_{gel} : Temperatura de gelificación

σ : conductividad iónica

E_a : Energía de activación

C : Capacidad

I : Intensidad de corriente

E : Potencial

N_a : Densidad de aceptores de carga para un semiconductor tipo-n

N_d : Densidad de donadores de carga para un semiconductor tipo-p

OCP : Potencial a circuito abierto

R : Resistencia

R_e : Resistencia del electrolito

CPE : Elemento de fase constante

n : parámetro que mide la desviación de idealidad de un condensador

L : Elemento inductor

R_p : Resistencia a polarización

i : Densidad de corriente

i_{corr} : Intensidad de corrosión

i_{max} : Intensidad máxima

β_a : Pendiente rama anódica

β_c : Pendiente rama catódica

B : Constante del método de resistencia de polarización lineal

E_{corr} : Potencial de corrosión

E_{pic} : Potencial de picadura

E_{pp} : Potencial de repasivación

$E_{pic}-E_{corr}$: Resistencia a corrosión por picaduras o región pasiva

$E_{pic}-E_{pp}$: Capacidad de re-pasivación

PSD : Densidad espectral de potencia

f_s : frecuencia de muestreo

f_c : frecuencia de corte

Z_n : Impedancia de ruido

$|Z|$: Módulo de la impedancia

11.2. Trabajos pendientes de enviar.

- ✓ **Título:** Protective properties of the oxides formed on AISI 304 stainless steel in air at high temperature and under γ -radiation

Autores: A. Bautista, G. Monrrabal, A. Sáez Maderuelo, F.J. Perosanz, S. Guzmán, F. Velasco.

Revista: J. Nucl. Mater.

